

Д.М. Фреїк¹, Б.П. Волочанська¹, Т.О. Парашук²

Термодинамічні параметри кристалів п्लомбум телуриду: DFT-розрахунок

¹ Кафедра фізики і хімії твердого тіла
Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: byolochanska@i.ua

² Івано-Франківський національний медичний університет
вул. Галицька 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної типу NaCl та електронної будови кристалів PbTe побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP визначено температурні залежності енергії ΔE та ентальпії ΔH утворення, енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS і молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_p . Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14.

Ключові слова: DFT, моделі кластерів, термодинамічні параметри, п्लомбум телурид.

Стаття поступила до редакції 07.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Одним з перших матеріалів, на який звернув увагу Іоффе, із відродженням термоелектричних досліджень на початку 60-х рр. минулого століття, був п्लомбум телурид [1], [2]. Це перспективний матеріал як для теоретичних, так і для експериментальних досліджень, що зумовлено його особливими фізико-хімічними властивостями та високою ефективністю застосування у промисловості. Прилади на його основі знаходять застосування у напівпровідниковій оптоелектроніці [2], [3] для глибокої інфрачервоної області [4], [5], [6], термофотовольтаїці [1], як матеріали, що працюють в області температур 300-950 K [4]. Вони виступають складовими частинами інфрачервоних детекторів, випромінювальних пристроїв, інфрачервоних лазерів [1] і фотоприймачів [4], сонячних батарей, термоелектричних пристроїв, польових транзисторів та в якості приладів для телекомунікації [7]. Широке використання даного матеріалу у модельних дослідженнях та для практичного застосування зумовлене набором унікальних властивостей п्लомбум телуриду. Зокрема, серед них: мала ширина забороненої зони [1], [2], [4], [5], [7-9], висока рухливість носіїв [5] та висока діелектрична проникність [8], [9].

Попри півстолітню історію інтенсивного дослідження та широкого використання приладів на основі п्लомбум телуриду, результати досліджень теплових характеристик практично відсутні. Проте, для ефективного використання досліджуваних матеріалів у широкому температурному діапазоні важливим є знання поведінки теплових характеристик зі зміною температури. Тому основна мета цієї роботи полягає у визначенні додаткової та доповненні існуючої інформації про фізичні властивості п्लомбум телуриду з використанням розрахунків із перших принципів.

I. Основні фізичні властивості

Пломбум телурид зустрічається в природі у вигляді мінералу алтаїту. Зазвичай він представлений у вигляді суцільних шматків, рідше – у вигляді кубів і октаєдрів [10]. Це олов'яно-білі із жовтуватим відтінком, рідше – із бронзовою мінливістю, непрозорі кристали із характерним металевим блиском, що володіють високою відбиваючою здатністю, доволі крихкі та легко розколюються по площинах (100), проте добре піддаються поліруванню [10], [11]. Із підвищенням температури схильність до розколювання знижується і вже при температурах, вищих 573,15 K кристали PbTe майже

повністю втрачають цю здатність [11]. Алтаїт володіє досконалою спайністю по (100); злам нерівний до раковистого, крихкий, твердість 2-3, мікротвердість 46-60 кг/мм². Питома вага 8,19 г/см³ [10].

Кристалічні структури напівпровідникових сполук A₄B₆ розподіляються за трьома системами: кубічною, ромбічною і ромбоєдричною [12]. Плюмбум телурид кристалізується у кубічній сингонії типу NaCl (B1) [10] з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$ [13]; координаційне число 6; просторова група $O_h^5 - Fm3m$. В результаті взаємодії свинцю і телуру утворюється PbTe, що плавиться з відкритим максимумом при 1190,15 K [10], [14] (рис. 1), межі області гомогенності якого змінюються в залежності від температури і швидкості охолодження. Стехіометричний склад PbTe і склад сплаву, що відповідає максимальній температурі на лінії ліквідації, не співпадають. Сплав телуру зі свинцем з максимальною температурою плавлення 1197,05 K містить 50,002±0,0005 ат.% Te [10], [14]. Плюмбум телурид утворює з телуром евтектику при 85,5 % атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 K. Склад евтектики зі сторони свинцю відповідає складу 0,08-0,16 % атомного вмісту Te [14]. Температура

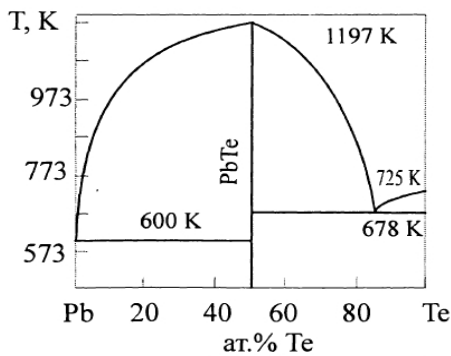


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи PbTe [14]

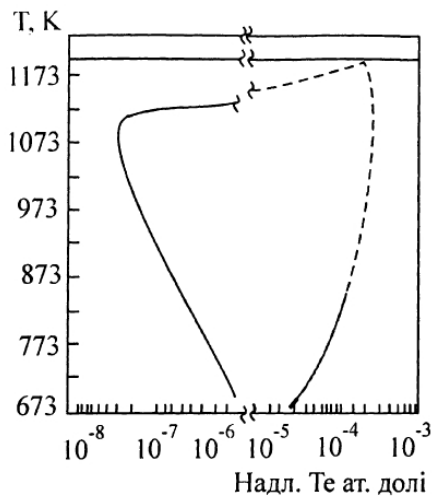


Рис. 2. Т-х-проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [14].

плавлення евтектики на 0,7 K нижче точки кристалізації чистого свинцю [14]. Розчинність

телуру у свинці при 573,15 K рівна 0,004 мас.% і зростає із підвищенням температури. Область гомогенності PbTe мінімальна при 1048,15 K і розташована між 49,994 і 50,013 ат.% Te [10].

Згідно даних [10] плюмбум телурид при температурах 773,15-873,15 K достатньо леткий і у процесі сублімації, а особливо дистиляції у вакуумі, помітно випаровується. В інтервалі 784,15-961,15 K теплота сублімації рівна 223,15644 кДж/моль. Теплота утворення телуриду свинцю при реакції $Pb+Te=PbTe$ рівна 339,1308 кДж/моль. Різниця електронегативностей PbTe рівна 0,5; частка іонного зв'язку 9%.

Плюмбум телурид відноситься до сполук із значною областю гомогенності [14]. На рис. 2 представлена область гомогенності плюмбум телуриду визначена [14] методом Бребрика. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту Te. Максимальна величина області гомогенності плюмбум телуриду спостерігається при температурі 1133 K і складає $1,3 \cdot 10^{19}$ і $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при надстехіометрії атомів телуру і плюмбуму відповідно. Максимальна концентрація вакансій відповідає температурі плавлення $N_{V_{pb}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

$N_{V_{te}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При загартуванні від температур вище 873 K спостерігалось явище мікроосадження надстехіометричного телуру всередині кристалу [14]. В області високих температур має місце різка залежність складу кристалу від парціального тиску пари халькогену. При низьких температурах різниця між рівноважними тисками, які відповідають різним складам більш суттєва. Цей факт широко використовують для одержання кристалів із заданими властивостями шляхом ізотермічного відпалу при заданому тиску пари халькогену (металу).

II. Моделі кластерів кристалів

Досягнення сучасних комп'ютерних технологій та поглиблення і розширення теоретичних відомостей про будову речовини розширюють можливості для удосконалення модельних досліджень властивостей кристалів. Найважливішим та найбільш послідовним методом моделювання є *ab initio* розрахунки [1].

Використання квантово-хімічних методів для побудови структурних моделей кристалів істотно підвищує інформативність одержуваних результатів. Досвід їх практичного застосування свідчить, що найбільш плідним є кластерне наближення, яке передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [1], [6], [7].

Кластерні моделі кристалів PbTe утворювалися на основі уявлень про кристалічну структуру даного напівпровідника. Плюмбум халькогеніди зазвичай відносять до полярних напівпровідників, тобто зв'язок у даних структурах іонно-ковалентний зі

значною долею іонності [4], [11]. Така структура дозволяє створювати кластерні моделі без залучення крайових атомів для компенсації обірваних зв'язків.

Першим кроком у нашому розрахунку було визначення таких кристалографічних параметрів

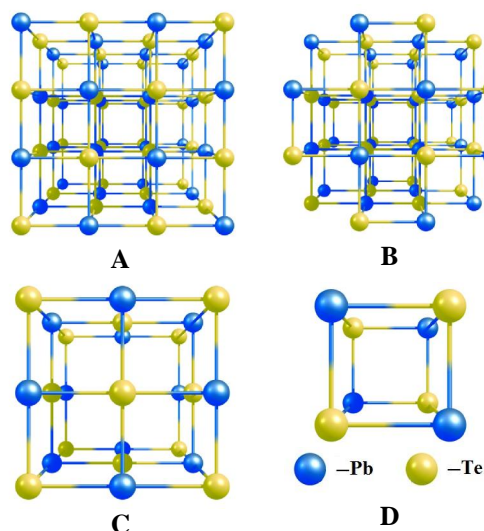


Рис. 3. Модель кластерів А ($Pb_{32}Te_{32}$), В ($Pb_{28}Te_{28}$), С ($Pb_{14}Te_{13}$) і D (Pb_4Te_4) для кубічної фази PbTe.

утвореного кластера, при яких він мав мінімальну потенціальну енергію і максимально відповідав реальному розміщенню атомів у кристалі. Всі розрахунки починалися із SCF (Self-Consistent Field) процедури самоузгодження поля, оптимізації геометрії та наступного визначення стабільного мінімуму. Далі із використання отриманих кристалографічних параметрів обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводилися з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJS параметризації. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGame) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів V3LYP [15]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Структуру пльомбум телуриду розраховували наступним чином. Нами було досліджено чотири кластерні моделі: на 64, 56, 27 та 8 атомів. Початкові координати для кластерів вибиралися згідно відомих кристалографічних даних стехіометричного PbTe. Кожна з моделей відповідає структурі NaCl. При побудові кластерів основну увагу звертали на симетричність та електричний заряд кластерів для усунення спотворення структури за рахунок дії поверхневих сил. Даний підхід з успіхом був використаний при побудові кластерних моделей сполук II-VI [15], [16].

Перша з кластерних моделей (загальна формула $Pb_{32}Te_{32}$, рис. 3, А) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Дана модель складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих

атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотрикоординованих і 4 трикоординовані пари атомів.

Другий кластер має загальну формулу $Pb_{28}Te_{28}$ (рис. 3, В) складається із 56 атомів. Він містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 пар трикоординованих атомів.

Модель третього кластера побудована із 27 атомів і має хімічну формулу $Pb_{14}Te_{13}$ (рис. 3, С). До даної структури входять один шестикоординований атом, 6 пар п'ятикоординованих, 12 – чотрикоординованих і 8 пар трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою Pb_4Te_4 (рис. 3, D) складений із 8 трикоординованих атомів.

Такий підхід дає можливість скласти систему рівнянь для термодинамічних величин обраних кластерів. Розв'язавши її, отримуємо значення цих параметрів для шестикоординованих атомів, з яких саме і складається кубічна структура NaCl.

Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули [18] ентальпія утворення H кристалів визначається як:

$$H \approx H_{elec} + H_{vib}^0 + E_{vib}(T) + H_{rot}(T) + H_{trans}(T) + RT, \quad (1)$$

де H_{elec} – електронна складова ентальпії, H_{vib} – коливна складова ентальпії, H_{vib}^0 – ентальпія нульових коливань, H_{rot} – обертальна складова ентальпії, H_{trans} – поступальна складова ентальпії, R – універсальна газова стала, T – температура. Аналогічним чином розраховувалася енергія утворення ΔE .

Ентропія кристалу у загальному випадку визначається сумою складових:

$$\Delta S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR[\ln(nN_0) - 1], \quad (2)$$

де N_0 – стала Авогадро, n – число молів молекул, M – маса молекули.

Розраховувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А (Pb) і В (Te), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} hv_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} hv_j - T(S_{vibr}^A - S_{vibr}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B). \quad (3)$$

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , C_v та C_p використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення ΔE_A кластера А (рис. 1,а) згідно [18]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at}, \quad (4)$$

де E – загальна енергія системи; E_{el} – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); E_{at} – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів

розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [19]. Аналогічним чином були розраховані енергії утворення ΔE_B , ΔE_C та ΔE_D кластерів В, С та D (рис. 3 В, С, D).

На основі обчислених коливальних спектрів

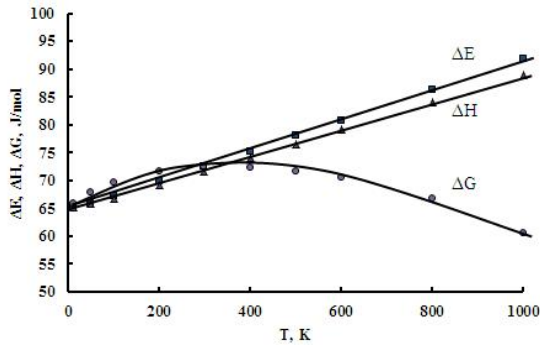


Рис. 4. Температурна залежність енергії ΔE , ентальпії утворення ΔH та енергії Гіббса ΔG кристалів PbTe кубічної фази.

проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів PbTe при різних температурах (рис.4-6).

У результаті квантово-хімічних розрахунків отримали систему рівнянь, яка має наступний вигляд:

$$\begin{cases} 4x_3 + 12x_4 + 12x_5 + 4x_6 = A; \\ 12x_3 + 12x_5 + 4x_6 = B; \\ 4x_3 + 6x_4 + 3x_5 + x_6 = C; \\ 4x_3 = D, \end{cases} \quad (5)$$

де x_3 , x_4 , x_5 , x_6 – значення відповідних величин для три-, чотири-, п'яти- та шестикоординуваних атомів відповідно.

Розв'язавши дану систему відносно x_6 , отримуємо наступне співвідношення:

$$x_6 = -A + B + C - 2D, \quad (6)$$

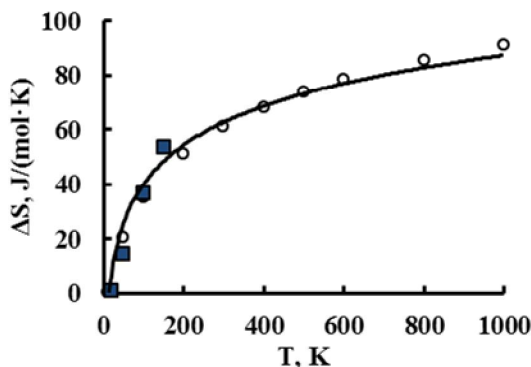


Рис. 5. Температурна залежність ентропії ΔS для кристалів PbTe кубічної фази: точки – розрахунок, крива – апроксимація, ■ – дані [20].

де A, B, C, D – значення термодинамічних величин для відповідних кластерів.

Теплоємність при сталому об'ємі C_V (аналогічно для C_P), згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

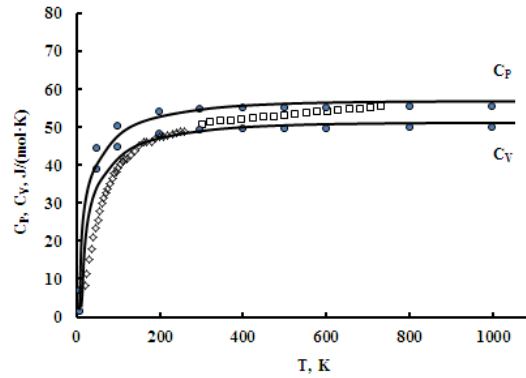


Рис. 6. Температурні залежності теплоємностей кристалів PbTe при сталому тиску C_P та сталому об'ємі C_V відповідно. Лінії – розрахунок, точки – експеримент: □ – [18], ◇ – [20].

$$C_V = C_{V(\text{trans})} + C_{V(\text{rot})} + C_{V(\text{vib})}. \quad (7)$$

Вклади поступальних ступенів вільності обчислені без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T, P) і маси молекули m .

Вклад коливальної складової у гармонічному наближенні, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразом:

$$C_{V(\text{vibr})} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i v_i^2 e^{-\frac{hc v_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{hc v_i}{kT}} \right]^2}. \quad (8)$$

де g_i – ступінь виродження i -го коливання.

Згідно [13] температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (9)$$

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

Вимірювання ізобарної теплоємності в температурному інтервалі (13-300) К проводились на установці типу КУ-300. А у діапазоні від 300 К до 600 К за допомогою диференційного охолоджуючого калориметра Parkin-Elmer. Принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводилися на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами 2x2x4 мм.

Температура і енергія калібрування калориметра здійснювалися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Результати і обговорення

На рис. 4-6 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS та теплоємностей при сталому об'ємі C_V та сталому тиску C_P для кристалів PbTe при

температурі від 20 К до 1000 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta S(T) = 0,0271 \cdot \ln T - 54,11 \quad (10)$$

$$\Delta E(T) = 0,0271 \cdot T + 64,494 \quad (11)$$

$$\Delta G(T) = 0,0241 \cdot T + 64,54$$

$$\Delta H(T) = 0,0243 \cdot T + 64,494 \quad (12)$$

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'ємі відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються наступними рівняннями:

$$C_V = 50,7 + 6,6 \cdot 10^{-3} T - 0,044 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (13)$$

$$C_P = 45,1 + 6,6 \cdot 10^{-3} T - 0,044 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (14)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі C_V та сталому тиску C_P при різних температурах відображено на рис. 6. Також було здійснене порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного РbТе, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів РbТе: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG , а також молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_P .

Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Волочанська Б.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Паращук Т.О. – асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики ІФНМУ.

- [1] S. Ahmad, S. D. Mahanti, K. Hoang, M. G. Kanatzidis, Phys. Rev. B, 74, 155205 (2006).
- [2] X. Gao, M. S. Daw, Phys. Rev. B, 77, 033103 (2008).
- [3] K. Hummer, A. Grüneis, G. Kresse, Phys. Rev. B, 75, 195211 (2007).
- [4] О.І. Власенко, С.М. Левицький, Ц.А. Криськов, М.П. Киселюк, Фізика і хімія твердого тіла 7 (4), 660 (2006).
- [5] V. Munoz, A. Lasbley, S. Klotz, R. Triboulet, Journal of Crystal Growth 196., 71 (1999).
- [6] J.-X. Ma, Y. Jia, Y.-L. Song, E.-J Liang, L.-K. Wu, F. Wang, X.-C. Wang, X. Hu, Surface Science 551, 91 (2004).
- [7] T. Mokari, M. Zhang, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 129 (32) 9864 (2007).
- [8] N. Boukhris, H. Merahdji, S. Amara Korba, S. Drablia, S. Ghemid, F. el Haj Hassan, Bull. Mater. Sci 37 (5), 1159 (2014).
- [9] R. Dalven, Solid State Physics 28, 179 (1973).
- [10] В. П. Счастливый, Д. М. Чижиков, Теллур и теллуриды (Наука, Москва, 1966).
- [11] Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РbТе, РbSe, РbS (Наука, Москва, 1968).
- [12] Б. А. Волков, О. А. Панкратов Журнал Экспериментальной и теоретической физики 45 (4(10)), 1362 (1978).
- [13] Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений АІVВVІ. (Наука, Москва, 1975).
- [14] В. М. Шперун, Д. М. Фреїк, Р. І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [15] A. S. Pashinkin, M. S. Michailova, A. S. Malkova, V. A. Fedorov, Inorganic Materials, , 45 (11), 1226 (2009).
- [16] L. D. William, Journal of Applied Physics, 22 (12), 1444–7 (1951).
- [17] Y.-L. Pei, Y. Liu, Journal of Alloys and Compounds 514, 40 (2012).
- [18] Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, М. О. Галушак, М. В. Пиц, Г. Д. Матеїк, Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках АІVВVІ (Плай, Івано-Франківськ, 1999).
- [19] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. R. C. Kent, Physical review B 80, 024304 (2009).

D.M. Freik¹, B.P. Volochanska¹, T.O. Parashchuk²

Thermodynamic Parameters of PbTe Crystals: DFT-Calculations

¹ *Department of Physics and Chemistry of Solid State, Physical Chemical Institute
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*

57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: bvolochanska@i.ua

² *Ivano-Frankivsk National Medical University, 2. Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: taras-parashchuk@i.ua*

Based on the analysis of the crystal NaCl type and electronic structure of cubic phase CdS crystals 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 energy ΔE and the enthalpy ΔH of formation, Gibbs free energy ΔG , entropy ΔS , specific heat at constant volume C_V and pressure C_P of the crystals have been found. The analytical expressions of the temperature dependences of presented thermodynamic parameters which was approximated from the quantum-chemical calculations data and with using mathematical package Maple 14 have been received.

Keywords: DFT, cluster models, the thermodynamic parameters, lead telluride.