

Temperature dependencies of the heat capacity of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals, obtained from first principles

Dmytro FREIK¹, Bohdanna VOLOCHANSKA^{1*}

¹ *Precarpathian National Vasyl Stefanyk University, Shevchenko St. 57, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

* *Corresponding author. Tel.: +380 99 3225825; e-mail: bvolochanska@i.ua*

Received December 18, 2014; accepted June 24, 2015; available on-line September 1, 2015

Computer calculations of the temperature dependencies of molar heat capacity at constant volume C_V and pressure C_p were performed for cluster models of sphalerite-type zinc chalcogenide crystals, applying the density functional theory (DFT), using the approximation of the hybrid valence basis set B3LYP. The calculated values were compared with experimental results.

Cluster models / Quantum chemistry / Zinc chalcogenides / Heat capacity

Температурні залежності теплоємності кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe, отримані з перших принципів

Дмитро ФРЕЙК¹, Богданна ВОЛОЧАНСЬКА^{1*}

¹ *Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна*

* *Контактна особа. Тел.: +380 99 3225825; e-mail: bvolochanska@i.ua*

Із використанням теорії функціоналу густини (DFT) проведено комп'ютерні розрахунки температурних залежностей молярної теплоємності при сталому об'ємі C_V та тиску C_p для кластерних моделей сфалеритних кристалів цинк халькогенідів у наближенні гібридного валентного базисного набору B3LYP. Здійснено порівняння отриманих значень із експериментальними даними.

Кластерні моделі / Квантова хімія / Цинк халькогеніди / Теплоємність

Вступ

Напівпровідники ZnX ($X = S, Se, Te$) в якості активних елементів широко використовують у сонячних батареях і детекторах X - і γ -випромінювання, лазерах, які працюють в області ближнього інфрачервоного і видимого діапазону, оптичних фільтрах, електрооптичних сенсорах з високою чутливістю для когерентного детектування в області частот вище 30 ТГц [1], приймачах інфрачервоного випромінювання [2-4]. Для цих напівпровідникових матеріалів характерні поліморфні фазові переходи типу "сфалерит-вюрцит" [2,5]. При цьому стабільними у широкому

температурному інтервалі є кубічні сфалеритні фази [2].

Основні робочі характеристики приладових структур на основі ZnX у значній мірі визначаються термодинамічними характеристиками та їхніми температурними залежностями. Проте, висока собівартість матеріалів та складність проведення синтезу становлять певні труднощі для експериментальних досліджень цинк халькогенідів. Тому раціональніше у такому випадку застосовувати попередні теоретичні розрахункові дослідження. Методи комп'ютерної квантової хімії займають серед них чільне місце [6].

У цій роботі проведені *ab initio* розрахунки термодинамічних параметрів кристалічних цинк халькогенідів з кубічною структурою.

Моделі кластерів

Кластерне наближення передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [1,6,7]. При виборі кластерів враховували такі граничні умови. Згідно з конфігурацією валентних електронів атомів кристалів цинк халькогенідів ($Zn-3d^{10}4s^2$ та $S-3s^23p^4$, $Se-4s^24p^4$, $Te-5s^25p^4$) в утворенні хімічних зв'язків беруть участь два електрони атома металу ($Zn-4s^2$) та чотири електрони атома халькогену ($S-3p^4$, $Se-4p^4$, $Te-5p^4$). Найближчими сусідами для кожного атома металу є чотири атоми халькогену (аналогічні міркування і для атомів халькогену). Між атомом металу та атомами халькогену утворюється чотири хімічні зв'язки. На їхнє формування атом цинку "віддає" два електрони із зовнішньої оболонки. У свою чергу, від кожного з сусідніх атомів халькогену в утворенні зв'язку беруть участь один або два електрони. Тоді некомпенсованими залишаються три або два електрони. Тобто у двох атомів халькогену є 5 електронів, що не беруть участі у зв'язку. Для досягнення електронейтральності вводили атоми карбону і гідрогену, вільні оболонки яких заповнюють ці електрони. Атом карбону "перехоплює" чотири електрони двох крайових атомів халькогену. Ще один електрон "забирає" атом гідрогену. Ці електрони заповнюють вільні оболонки атомів карбону і гідрогену.

Для розрахунку були використані дві кластерні моделі цинк халькогенідів. Розглянемо

ідеологію їх вибору на прикладі цинк сульфід. Кластер А має загальну формулу $ZnC_2H_2S_4$ і представляє собою атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами (Рис. 1а). Кластер В утворений з шести фрагментів, в яких кожен атом цинку оточений чотирма атомами халькогену (всі ці атоми чотирикоординовані) (Рис. 1б). Загальна формула такого кластера $Zn_4C_6H_6S_{13}$. Така структура відповідає реальному кристалу.

У представленому кластерному методі, кластер В і сукупність трьох кластерів А відрізняються на один атом цинку та халькогену. Отже, відповідну різницю в теплоємності для таких структур можна вважати такою, що відповідає кристалу цинк халькогенід. Тому від величини $C_V(C_p)$ утворення більшого кластера віднімали потрібну величину теплоємності меншого кластера. Тобто від $C_V(C_p)$ кластера, що складається з фрагменту кристала ZnS ($ZnSe$, $ZnTe$) та трьох лігандів, віднімали $C_V(C_p)$ трьох лігандів. Розбіжність між атомними відстанями з експериментальними значеннями у межах 2% (Табл. 1) доводить раціональність такого вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю, навіть при використанні невеликих кластерів.

Розрахунок теплоємності сфалеритних фаз цинк халькогенідів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGames) в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору V3LYP [8], який включає ефективний серцевинний потенціал [6]. Візуалізацію просторових структур здійснювали з використанням Chemcraft.

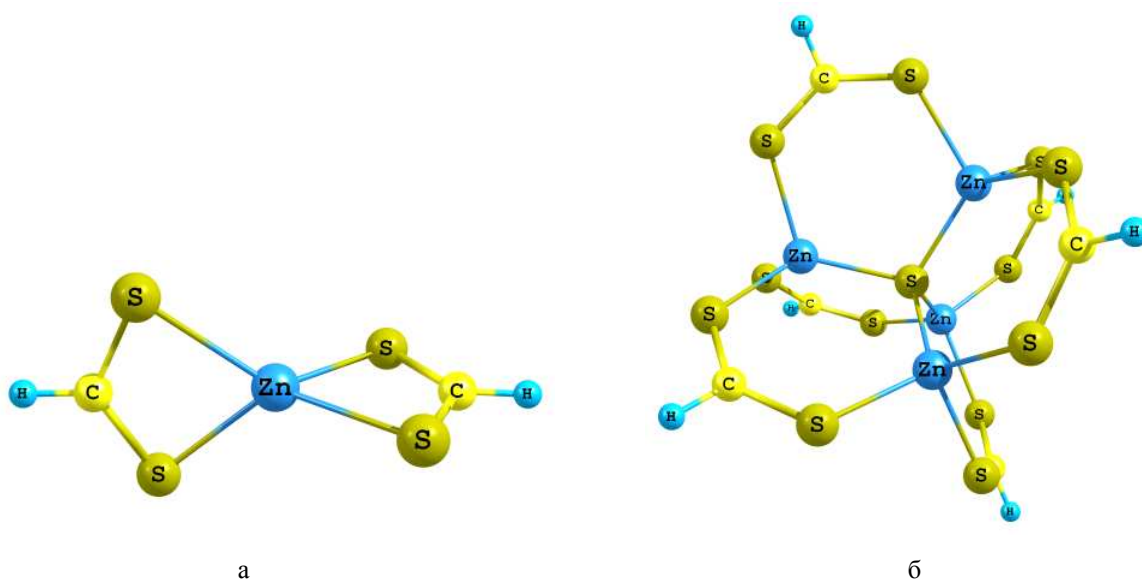


Рис. 1 Моделі кластерів А ($ZnC_2H_2S_4$) (а) і В ($Zn_4C_6H_6S_{13}$) (б) для кристалів кубічних цинк халькогенідів ZnS, ZnSe, ZnTe.

Результати розрахунку та обговорення

Отримані значення теплоємності при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_V за різних температур відображено на Рис. 2,3. Також, на Рис. 2 присутні експериментальні результати ізохорної теплоємності [15].

Температурні залежності теплоємності кристалічних структур, згідно з класичними законами [16], визначаються такою функцією:

$$C[\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

де a , b , c – коефіцієнти, які залежать від структури і типу матеріалу.

Апроксимація квантово-хімічних розрахунків теплоємності при сталому об'ємі C_V та тиску C_p для області температур $T = 20\text{-}1000$ К за допомогою математичного пакету Maple 14 виражається такими рівняннями:

- для кристалів цинк сульфід:

$$C_V = 42.608 + 5.393 \cdot 10^{-3}T - 1.719 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = 43.508 + 4.493 \cdot 10^{-3}T - 2.615 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (3)$$

- для кристалів цинк селенід:

$$C_V = 44.131 + 4.182 \cdot 10^{-3}T - 3.711 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4)$$

$$C_p = 43.508 + 4.182 \cdot 10^{-3}T - 3.711 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

- для кристалів цинк телурид:

$$C_V = 48.059 + 0.14 \cdot 10^{-3}T - 1.033 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (6)$$

$$C_p = 42.608 + 5.393 \cdot 10^{-3}T - 1.719 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7)$$

Результати отриманих розрахунків задовільно описують експеримент (Рис. 2,3). Зокрема, значення C_V та C_p зростають у всьому діапазоні температур. Так, при низьких температурах спостерігається швидке зростання значення теплоємності згідно з теорією Дебая, а при більш високих температурах тенденція до зростання стає слабшою і наближається до межі значень класичного закону Дюлонга-Пті [16].

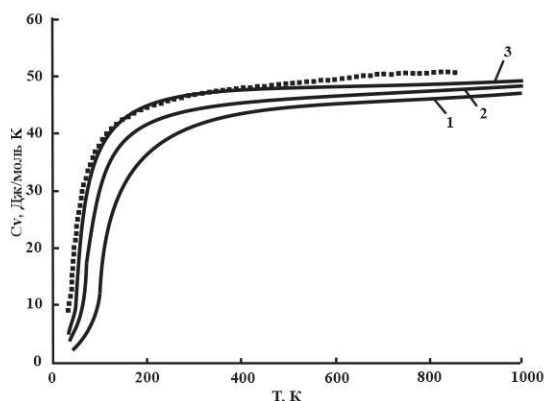


Рис. 2 Температурні залежності ізохорної молярної теплоємності для сфалеритних кристалів ZnS (1), ZnSe (2) та ZnTe (3): суцільні лінії – апроксимація аналітичними функціями, штрихпунктирна лінія – експеримент для ZnTe [15].

Зауважимо, що при невисоких температурах розбіжність між експериментальними результатами [15] та розрахованими нами апроксимаційними кривими для C_V становить менше 1%. Однак, в області достатньо високих температур мають місце деякі розбіжності (Рис. 2), які можуть бути пов'язані із ангармонічністю коливань реального кристалу [17], які не враховані у розрахунках.

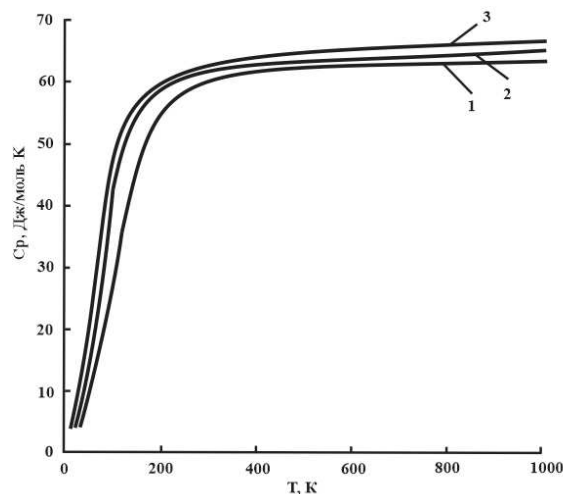


Рис. 3 Температурні залежності ізобарної молярної теплоємності для сфалеритних кристалів ZnS (1), ZnSe (2) та ZnTe (3). Суцільні лінії – апроксимація аналітичними функціями.

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічних кристалів цинк халькогенідів запропоновано кластерні моделі для розрахунку теплоємності.
2. Результати квантово-хімічних розрахунків теплоємності при сталому об'ємі C_V та тиску C_p кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe для температур (20-1000 К) апроксимовано аналітичними виразами.

Подяка

Автори висловлюють вдячність Парашуку Т.О. за обговорення кожного етапу розрахунку та отриманих результатів і цінні зауваження. Робота виконана в рамках держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України (реєстраційний номер 01074006768).

Таблиця 1 Основні термодинамічні параметри кристалів цинк халькогенідів ZnX (X = S, Se, Te) при T = 298 К.

Параметр	ZnS		ZnSe		ZnTe	
	Літературні дані [9-12]	Наш розрахунок	Літературні дані	Наш розрахунок	Літературні дані	Наш розрахунок
Період гратки (сфалерит) a , Å	5.409	5.4	5.667 [9]	5.5	6.098 [13]	5.94
Відстань між різнойменними атомами Zn-X, Å	2.36	2.41	2.45 [9]	2.3	2.63 [14]	2.51
Теплоємність C_V , Дж/(моль·К)	45.5	42.3	40.2 [12]	44.7	48 [13]	46.0
Теплоємність C_p , Дж/(моль·К)	47.32	53.7	67±10 [11]	63.0	51.9 [12]	65.5

Літературні посилання

- [1] В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский, *Квантовая химия твёрдого тела*, Наука, Москва, 1984, 304 с.
- [2] J.-J. Tan, G.-F. Ji, X.-R. Chen, Q.-Q. Gou, *Theor. Phys. (Beijing, China)* 53 (2010) 1160.
- [3] A. Qteish, A. Munoz, *Phys. Status Solidi (b)* 223 (2001) 417.
- [4] G. Mallocci, L. Chiodo, A. Rubio, A. Mattoni, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8741.
- [5] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, *J. Alloys Compd.* 359 (2003) 22.
- [6] Г.М. Жидомиров, И.Д. Михайкин, *Строение молекул хим. связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР)* 9 (1984) 153.
- [7] А.Г. Гребенюк, *Наук. записки НаУКМА. Хім. науки* 18 (2000) 25.
- [8] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, *Turk. J. Phys.* 38 (2014) 125.
- [9] Н.С. Зефирова (гл. ред.), *Химическая энциклопедия в 5 т.*, Большая Российская энциклопедия, Москва, Т. 5, 1995, 458 с.
- [10] В.П. Глушко (ред.), *Термодинамические свойства индивидуальных веществ в 4 т.*, Наука, Москва, Т. 3, 1978-1981, 345 с.
- [11] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a Ready-reference Book of Chemical and Physical data*, CRC Press, Boca Raton (FL), 2010.
- [12] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская, *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*, Наука, Москва, 1975, 219 с.
- [13] L.S. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 227.
- [14] N.E. Christensen, O.B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4739.
- [15] K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, V.N. Guskov, J.H. Greenberg, T. Feltgen, M. Fiederle, K.W. Benz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229 (2002) 133.
- [16] И.П. Базаров, *Термодинамика*, Высшая школа, Москва, 1991, 376 с.
- [17] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L.V. Goncharuk, *Powder Metall. Met. Ceram.* 43 (2004) 284.