

Т.О. Паращук

## Теплоємність і температура Дебая кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS

Фізико-хімічний інститут,  
Кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [taras-parashchuk@i.ua](mailto:taras-parashchuk@i.ua)

На підставі результатів *ab initio* квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності теплоємності кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS при сталому об'ємі  $C_V$ . Комп'ютерні розрахунки термодинамічних параметрів проводили згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору V3LYP. Також у роботі одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, і на їх основі, за допомогою математичного пакету Maple 14, розраховано температури Дебая  $\Theta$  для даних матеріалів.

**Ключові слова:** кластерні моделі, квантова хімія, цинк халькогеніди, теплоємність, температура Дебая.

Стаття поступила до редакції 11.06.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

### Вступ

Цинк халькогеніди, як напівпровідникові матеріали, вивчаються більш інтенсивно, у зв'язку із поліморфними фазовими переходами і застосуванням в оптоелектронних приладах [1],[2]. Зокрема, вони можуть бути застосовані у напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячних батареях і детекторах X- і  $\gamma$ -випромінювання, лазерах, приймачах інфрачервоного випромінювання [1],[3][4]. Завдяки стабільним властивостям при високих потужностях і температурах, напівпровідникові кристали, нанокристали і плівки ZnS, ZnSe, ZnTe, як чисті, так і з вмістом домішок користуються високим технологічним інтересом.

Однак, наявні в літературі експериментальні результати дослідження представлених напівпровідникових кристалів є недостатніми, а існуючі теорії розрахунку термодинамічних параметрів дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів. У зв'язку із цим актуальною є розробка альтернативних методів дослідження, які б дозволили отримати нову і доповнити уже існуючу інформацію про механізми теплових процесів у даних кристалах.

Методи комп'ютерної квантової хімії є надзвичайно ефективними у вирішенні представлених задач. У роботі, на основі *ab initio* розрахунків, запропоновано методику визначення температурної залежності теплоємності і, з її застосуванням, проведений розрахунок температури

Дебая кристалів ZnX (X = Te, Se, S).

### 1. Теорія розрахунку

Інтерес до розрахунку температури Дебая  $\Theta$  збільшується як із сторони напівемпіричних, так і зонних методів розрахунку, за рахунок того, що модель Дебая пропонує простий, але дуже ефективний спосіб опису фононного внеску в енергію Гіббса кристалічної фази. Чисельні значення енергії Гіббса, які використовуються для розрахунку фазових діаграм, отримуються із використанням ряду підгоночних параметрів [7]. У отриманих таким чином значеннях відсутній будь-який фізичний зміст. Тобто, розраховані значення енергії Гіббса при конкретних температурах, а також оцінка  $\Delta G$  для метастабільних фаз, з використанням зазначених підходів, є досить сумнівним. Тому було висловлено припущення [7], що енергія Гіббса кристалічної фази повинна бути знайдена із складових фізичних компонентів, тобто енергії основного стану, енергії коливальних гратки, енергії електронного збудження, енергії електронного упорядкування спінів і т.д. Представлена методика є дієвою для стабільних кристалічних фаз, що визначається широкою областю застосування методу. Однак основною проблемою представленої роботи є поліморфні структури, тому що їх фізичні властивості не є доступними експериментально. Мабуть, це і є та галузь, де теоретичні розрахунки можуть грати важливу роль.

Розрахунки повної енергії із перших принципів надають нам не лише властивості структури основного стану, але, із використанням моделі Дебая, дозволяють отримати теплофізичні властивості у широкому діапазоні температур. *Ab initio* розрахунки діаграми фазової рівноваги також показують, що врахування коливального внеску в енергію Гіббса, за рахунок використання моделі Дебая дають кращу збіжність із експериментальними результатами [7]

Для розрахунку фононної густини станів  $i$ , отже, температури Дебая, було запропоновано ряд підходів: методика із застосуванням підходу заморожених фононів, теорії лінійного відгуку розрахунків силових сталих, розрахунків пружних сталих [7]. Усі ці методи отримали широке застосування завдяки своїй простоті і легкості отримання результатів. Тим не менше, вони потребують значних обчислювальних можливостей, не володіють достатньою точністю і не є систематично підтвердженими.

Саме тому, актуальним є пошук нових методів розрахунку температури Дебая, як визначального параметра фононного спектру. Досить простим у реалізації способом розрахунку  $\Theta$  є обчислення цього параметра із теплоємності, яка в свою чергу може бути як розрахована, так і виміряна експериментально.

За уявленнями квантової фізики внутрішня енергія кристалічної решітки складається з нульової енергії, яка не залежить від температури, і з енергії фононного газу, безпосередньо пов'язаної з енергією температурних коливань кристалічної решітки. Фононний газ складається з квазічастинок - фононів, які підпорядковуються квантовій статистиці Бозе-Ейнштейна і виникають в процесі теплових коливань вузлів решітки. Частотний спектр таких коливань дискретний і має верхню межу максимально можливої частоти стоячих пружних хвиль, пов'язаної з просторовими параметрами решітки і діючими в ній пружними силами.

Теплова частина внутрішньої енергії коливань кристалічної решітки масою в один моль  $u_{\mu}(T)$ , згідно хвильової теорії Дебая і фононній теорії квантової механіки, визначається виразом:

$$u_{\mu} = 9RT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^x \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (1)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна;  $\Theta$  - характеристична температура Дебая;  $x$  - безрозмірний параметр інтегрування, пропорційний відношенню температури Дебая  $\Theta$  до температури  $T$  кристала  $x = \frac{\Theta}{T}$ .

Продиференціювавши функцію (1) по температурі знаходимо аналітичний вираз для молярної ізохорної теплоємності  $c_{v\mu}(T)$ , який в теорії Дебая і квантовій механіці має відповідно вигляд:

$$c_{v\mu} = 9R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2)$$

При дуже низьких температурах, які відповідають умові:

$$T < \frac{\Theta}{40}. \quad (3)$$

Інтегральні функції (1) і (2) суттєво спрощуються:

$$u_{\mu} = \frac{3}{5} \pi^4 RT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (4)$$

Тоді вираз для теплоємності при низьких температурах прийме вигляд:

$$c_{v\mu} = 2,4 \pi^4 R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (5)$$

В області високих температур, які відповідають умові

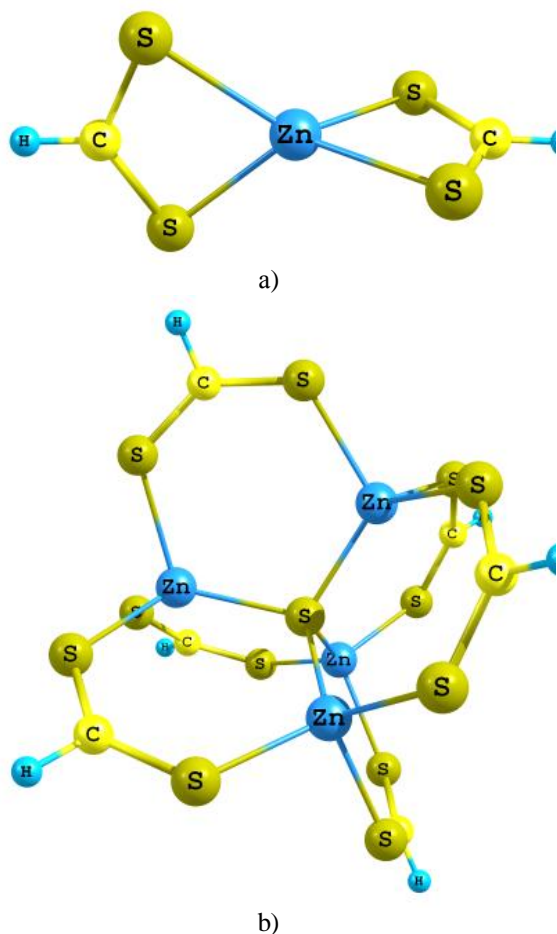
$$T > 2\Theta, \quad (6)$$

вирази (1), (2) для внутрішньої енергії та теплоємності кристалічної решітки асимптотично наближаються до відповідних виразів класичної молекулярної фізики (у тому числі до відомого закону Дюлонга і Пті)  $u_{\mu} = 3RT$ .

## II. Методи розрахунку

Розглянемо характер зв'язку Zn-S (аналогічно Zn-Se, Zn-Te) взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: (Zn-3d<sub>10</sub>4s<sub>2</sub>, S-3s<sub>2</sub>3p<sub>4</sub>). Тобто, у системі Zn-S присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Zn-S бере участь «півтора електрона» атома халькогену та «половина» електрона атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних висновків. Крайовому атому Сульфуру відповідає «півтора» електрони на зв'язок. Тобто, залишається «2,5 електрони», які не скомпенсовані. Для нейтралізації цих електронів у кластер додавалися атоми Карбону, які забирають чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон нейтралізується атомом Гідрогену. Тобто на двох атомах Сульфуру є 5 некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів Карбону і Гідрогену. Ще однією важливою умовою вибору даних крайових умов є практично однакові значення електронегативностей атомів Сульфуру і Карбону.



**Рис.1.** Модель кластерів А ( $ZnC_2H_2S_4$ ) (а) і В ( $Zn_4C_6H_6S_{13}$ ) (б) відповідно.

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 2-% похибки доводить раціональність даного вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Тобто, у обчисленнях нами використовувалися дві кластерні моделі цинк халькогенідів. Модель А включає атом цинку, оточений двома двовалентними лігандами, і має загальну формулу  $ZnC_2H_2S_4$  (рис. 1, а). Кластер В, загальна формула якого  $Zn_4C_6H_6S_{13}$ , містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 1, б).

Розрахунок термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGame) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [6]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

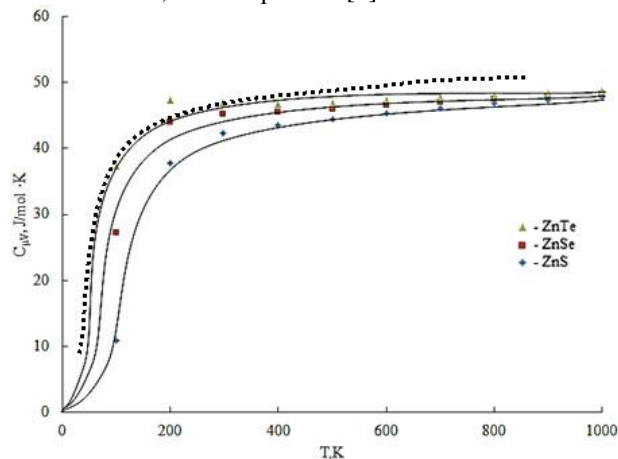
У результаті розрахунків нами отримано значення теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  кристалів цинк халькогенідів. Спочатку розраховували теплоємність при сталому об'ємі  $C_V$  кластера А.

Аналогічним чином була розрахована теплоємність при сталому об'ємі  $C_V$  кластера В. Після цього від теплоємності утворення кластера В віднімалися потрібна величина теплоємності утворення кластера А, тобто, від величини теплоємності кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась теплоємність трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [5].

Тобто, на основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок теплоємності кристалів  $ZnX$  при різних температурах.

### III. Результати розрахунку та їх обговорення

Отримані значення молярної ізохорної теплоємності  $C_V$  при різних температурах відображено на рис. 8. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати ізобарної теплоємності, взяті із роботи [8].



**Рис. 2.** Ізохорна молярна теплоємність для кристалів  $ZnTe$ ,  $ZnSe$  та  $ZnS$  відповідно: лінія – апроксимація аналітичною функцією, точки – квантово-хімічний розрахунок, штрихпунктирна лінія – експеримент для  $ZnTe$  [8].

При невисоких температурах розбіжність між експериментальними результатами [8] та розрахованими нами апроксимаційними кривими для  $C_p$  становить менше 1%. Однак, в області достатньо високих температур, експериментальні значення ізохорної теплоємності завищені відносно теоретично розрахованих значень, що, на нашу думку, логічно пояснюється ангармонічністю коливальних реальних кристалів.

Теплоємність  $ZnSe$  раніше було виміряно Ірвіном і Ла Комбом [9] в діапазоні температур від 20 К до 140 К. Дані результати дають величину  $C_{pV}$ , яка на 25% менша за наші дані  $C_{pV}$  при 20 К. З іншої сторони, наші і представлені результати дають дуже гарну згоду із значеннями температури Дебая  $\Theta$  в діапазоні температур від 15 К до 25 К, які були розраховані Ірвіном і ля Комбом, з використанням іонної моделі [9].

Температурні залежності теплоємності кристалічних структур, згідно класичних законів, визначаються наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (7)$$

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

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

- для цинк сульфіді:

$$C_V = 42,608 + 5,393 \cdot 10^{-3} T - 1,719 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (8)$$

- для цинк селеніді:

$$C_V = 44,131 + 4,182 \cdot 10^{-3} T - 3,711 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (9)$$

- для цинк телуридів:

$$C_V = 48,059 + 0,14 \cdot 10^{-3} T - 1,033 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (10)$$

Потрібно відмітити, що отримані функції теплоємності від температури дають можливість розраховувати характеристичні температури Дебая, що, в свою чергу дає розуміння процесів фононного теплопереносу у кристалах цинк халькогенідів.

Результуючі значення квантово-хімічних розрахунків теплоємності при різних температурах підставляли у вираз (5) для низьких температур і

вираз (2) для високих температур і розв'язували відносно величини  $\Theta$ . Розраховані нами результати і літературні значення температури Дебая представлені у таблиці.

Також, у таблиці показані значення температури Дебая для ZnS при температурах 0 К, 298 К, 600 К та 900 К [10], із яких видно, що значення температури Дебая спадає із зростанням температури. Аналогічна залежність спостерігається для наших результатів розрахунків для усього діапазону температур, окрім

ділянки від  $\sim \frac{q}{40}$  до  $\sim \frac{q}{2}$ . Що, на нашу думку, є

логічним, оскільки у представленому діапазоні визначальними є такі явища як, дисперсія акустичних і оптичних фононів, кількість атомів у елементарній коміріці і т.д. Дані явища не враховуються у використаній нами моделі для розрахунку.

Необхідно відзначити також суттєву відмінність між значенням  $\Theta$  при  $T=298$  К, взяте із роботи [10] – 370,17 К та отримане нами значення 345,8 К. Що може бути пов'язано із різними методиками розрахунку температури Дебая, оскільки значення теплоємності у обох роботах є співмірним.

Значення температури Дебая  $\Theta = 345,8$  К розраховане нами для кристалів ZnS екстрапольоване із значень  $C_V$ , добре узгоджується із значенням роботи [10]  $\Theta = 339 \pm 2$  К, а також значенням,  $\Theta = 334 \pm 6$  К, яке було розраховане Векиловим і Русаковим із вимірювань пружних констант [9].

Таблиця

Температура Дебая  $\Theta$  кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS

T, K	0	20	48	100	200	298	400	500	600	700	800	900	1000
ZnTe	-	221,6	290,7	311,3	227,2	293,9	286,8	287,7	288,2	287,7	287,1	286,2	286,2
ZnSe	-	346,2	346,2	329,2	310,4	309,8	309,6	309,4	308,8	308,1	307,7	306,9	306,2
ZnS	-	240,6	445,	469,2	350,2	345,8	345,5	344,4	342,9	341,5	340,2	339,2	338,3
ZnS [10]	379,48	-	-	-	-	370,17	-	-	354,17	-	-	336,1	-

Значення температури Дебая  $\Theta = 309,8$  К розраховане нами для кристалів ZnSe узгоджується із значенням роботи [10]  $\Theta = 291 \pm 2$  К, а також значенням,  $\Theta = 295 \pm 6$  К, яке було розраховане Колінсом із вимірювань пружних констант проведених Лі [9]

Із таблиці видно, що температура Дебая змінюється із температурою на величину не більшу ніж 20 %, що є прогнозовано при порівнянні теорії Дебая із експериментальними результатами. Також, обґрунтованим є те, що параметр  $\Theta$  спадає із зростанням порядкового номеру елемента, оскільки границя максимальної частоти коливань залежить від енергії гратки.

## Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічних ZnX запропоновано кластерні моделі для розрахунку теплоємності цинк халькогенідів,

представлено методику врахування граничних умов.

- Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кристалів кубічної фази ZnX при сталому об'ємі  $C_V$ .
- Визначено температури Дебая для цинк халькогенідів у діапазоні температур від 20 К до 1000 К.

*Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі дослідження, обговорення кожного етапу розрахунку та цінні зауваження.*

*Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД МОНУ (№ реєстрації 0112U 00 3 69 93).*

**Паращук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1]. Tan Jia-Jin, Ji Guang-Fu, Chen Xiang-Rong, Gou Qing-Quan, Theor. Phys. (Beijing, China) 53, 1160 (2010).
- [2]. R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, Journ.of Alloys Compounds 359, 22 (2003).
- [3]. Qteish, A. Munoz. Phys. Status Solidi (b) 223, 417 (2001).
- [4]. Giuliano Mallocci, Letizia Chiodo, Angel Rubio, and Alessandro Mattoni, J. Phys. Chem. C 116, 8741 (2012).
- [5]. А.Г. Гребенюк, Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки 18, pp. 25-34 (2000).
- [6]. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [7]. Q. CHEN† and B. Sundman. Acta Mater., 49, 947 (2001).
- [8]. K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, V.N. Guskov, J.H. Greenberg, T. Feltgen, M. Fiederle, K.W. Benz, Elsevier. Thermochemica Acta 381(2), 133 (2002).
- [9]. J.A. Birch, J. Phys. C. Solid State Physics, 8, 2043 (1975).
- [10]. Hu Cui-E, Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan, Chen Xiang-Rong, and Cai Ling-Cang, Chinese Physics B, 17(10), 3867-3874 (2008).

T.O. Parashchuk

## Heat Capacity and Debye Temperature of ZnTe, ZnSe, ZnS Crystals

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: [taras-parashchuk@i.ua](mailto:taras-parashchuk@i.ua)

Based on the results of *ab initio* quantum-chemical calculations of the crystal structure of molecular clusters the temperature dependence of the specific heat of ZnTe, ZnSe, ZnS crystals at constant volume  $C_V$  have been defined. Computer calculations of thermodynamic parameters was carried out by density functional theory (DFT), using the B3LYP valence hybrid basic set. Also the analytical expressions of presented temperature dependences of the thermodynamic parameters have been gotten, and based on them, using the mathematical package Maple 14, the Debye temperature for these materials have been calculated.

**Keywords:** cluster model, quantum chemistry, zinc sulfide, thermodynamic parameters.