

Д.М. Фреїк¹, Т.О. Парашук¹, Б.П. Волочанська¹, М.А. Рехтета², Р.В. Дінжос²

Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленні квантової хімії

Фізико-хімічний інститут,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна,
²Лабораторія фізики полімерів,
Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського,
24, Нікольська вул., 54030 Миколаїв, Україна
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdS кубічної фази типу сфалериту 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 , ентропії ΔS теплоємності при сталому об'ємі C_V та тиску C_P кристалів. Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14. Результати ab initio розрахунків порівняно із експериментом.

Ключові слова: DFT, моделі кластерів, калориметричні вимірювання, термодинамічні параметри.

Стаття поступила до редакції 11.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Кадмій сульфід, завдяки унікальним фотопровідним і люмінесцентним властивостям, використовується при виготовленні на його основі інжекційних лазерів, елементів сонячних батарей, фотоприймачів, фоторезисторів, сцинтиляторів для реєстрації елементарних частинок і гамма-випромінювання [1],[2].

Кадмій сульфід кристалізується у двох фазах: кубічній (сфалерит) і гексагональній (вюрцит) (рис. 1, а,б). Сфалеритна структура CdS є стабільною при низьких температурах і має параметр ґратки $a=5,8250 \text{ \AA}$, із відстанню між атомами Cd і S $x=2,52 \text{ \AA}$. Температура плавлення сфалериту 1873 K, а ширина забороненої зони при кімнатній температурі $E_g = 2,42 \text{ eV}$ [2], [3]. Гексагональна високо-температурна структура CdS має параметри $a=4,1368 \text{ \AA}$, $c=6,7163 \text{ \AA}$. Температура поліморфного фазового переходу «сфалерит-вюрцит» знаходиться в температурному діапазоні (973-1073) K [4]. Так як ці мінерали не широко розповсюджені у природі, то для промислового використання та науково-технічних робіт сульфід кадмію отримують шляхом синтезу елементів Cd і S [3].

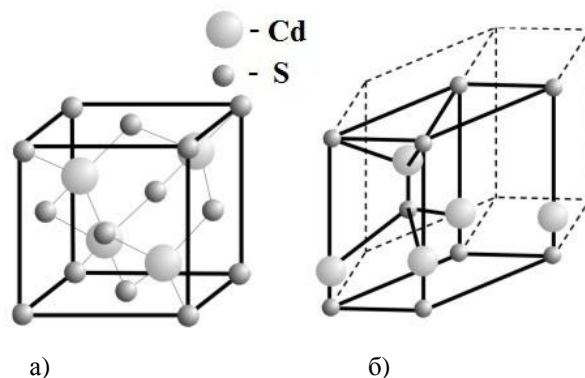


Рис. 1. Кристалічна структура сфалериту а) і вюрциту б).

Ефективне застосування кристалічного CdS потребує знання термодинамічних параметрів. Поведінка їх із температурою є теж не менш важливою характеристикою.

У даній роботі методами квантової хімії та калориметричними дослідженнями зроблена оцінка термодинамічних параметрів та їх температурних залежностей.

I. Методика дослідження

Синтез кадмій сульфід у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та сульфуру (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99.9999% та 99.9997%, відповідно) взятих в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до 10^{-4} г. Попередньо елементи додатково очищали методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала 10^{-5} ваг.%. Отримані зразки CdS періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами атомного абсорбційного аналізу, вторинно-йонної, Оже- та лазерної мас-спектрометрії.

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.

Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGames) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [5]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

II. Елементи теорії

2.1. Термодинамічні величини і квантова хімія. У наближенні жорсткої молекули (бар'єри внутрішнього обертання і інверсія значно перевищують kT) можна визначити, нехтуючи ангармонічністю коливань і деякими іншими ефектами, ряд термодинамічних параметрів: енергію ΔE та ентальпію ΔH утворення, вільну енергію Гіббса ΔG , теплоємність при сталому об'ємі C_V , ентропію ΔS .

Ентальпія утворення ΔH кристалів визначається наступним чином [3]:

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

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 .

Обертальна і поступальна складові ентальпії представляються наступним чином:

$$H_{\text{rot}} = \frac{3}{2} NkT, \quad (2)$$

де N – загальна кількість атомів, k – стала Больцмана.

$$H_{\text{trans}} = \frac{5}{2} NkT. \quad (3)$$

Ентальпія коливань є функцією $(3N-6)$ коливальних частот молекул.

Ентальпія нульових коливань:

$$H_{\text{vib}}^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} hv_i, \quad (4)$$

де h – стала Планка, v_i – частота i -го коливання.

Колівний вклад у ентальпію (залежить від T):

$$H_{\text{vib}}(T) = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{hv_i}{\left(e^{\frac{hv_i}{kT}} - 1 \right)}. \quad (5)$$

Ентропія визначалася за наступною формулою:

$$\Delta S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR \left[\ln(nN_0) - 1 \right], \quad (6)$$

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

Поступальна складова ентропії S_{trans} є наступною:

$$S_{\text{trans}} = nR \left\{ \frac{2}{3} + \ln \left[\left(\frac{2MkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{nRT}{P} \right) \right] \right\}. \quad (7)$$

Обертальна S_{rot} і коливна S_{vib} складові ентропії обчислювалися аналогічно до складових ентальпії.

Теплоємність при сталому об'ємі, згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

$$C_V = C_{V(\text{trans})} + C_{V(\text{rot})} + C_{V(\text{vib})}. \quad (8)$$

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

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

$$C_{V(\text{vibr})} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i v_i^2 e^{-\frac{hcv_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{hcv_i}{kT}} \right]^2}. \quad (9)$$

де g_i – ступінь виродження i -го коливання.

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів A і продуктів B , можна обчислити енергію Гіббса кристалу при будь-якій температурі T .

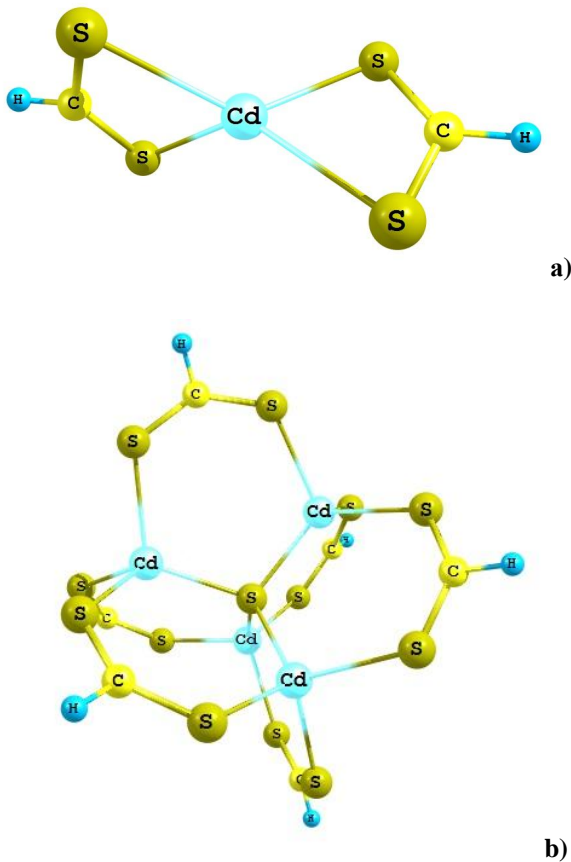


Рис. 2. Модель кластерів А ($\text{CdC}_2\text{H}_2\text{S}_4$) (а) і В ($\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_{13}$) (б) відповідно для кубічної фази CdS .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T(S_{\text{vibr}}^A - S_{\text{vibr}}^B + S_{\text{rot}}^A - S_{\text{rot}}^B + S_{\text{trans}}^A - S_{\text{trans}}^B). \quad (10)$$

Представлена ідеологія розрахунку з успіхом використовується у квантово-хімічних програмах розрахунку [5].

2.2. Моделі кластерів. Розглянемо характер зв'язку Cd-S, взявши до уваги конфігурацію їх валентних електронів складових атомів: Cd - $4d^{10}5s^2$ і S - $3s^2 3p^4$. Електронна структура сполук АП VIІVІ детально висвітлена у роботі [3]. Тобто, у системі Cd-S присутні два валентні електрони металу та чотири валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі CdS має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у двох зв'язках Cd-S бере участь три електрони атома халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам сульфуру 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 некомпенсований електрон компенсується атомом гідрогену (H). Тобто на двох атомах сульфуру є п'ять некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

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

2.3. Особливості розрахунку. При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення кластера А ΔE_A (рис. 2,а) згідно [3]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{\text{el}} + \sum E_{\text{at}}, \quad (11)$$

де ΔE – енергія утворення; 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 [6].

Аналогічним чином була розрахована енергія утворення кластера В ΔE_B (рис. 2 б). Після цього від енергії утворення кластера В віднімалися потрібна величина енергії утворення кластера А, тобто, від величини енергії утворення кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась енергія утворення трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [3]:

$$\Delta E = \Delta E_B - 3 \cdot \Delta E_A. \quad (12)$$

На основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів CdS при різних температурах (рис. 3-5).

У випадку із теплоємностями, від величини теплоємності утворення більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від C_V (C_P) кластера, що складається з фрагменту кристала CdS та трьох лігандів, віднімалась C_V (C_P) трьох лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій сульфід.

III. Результати дослідження та їх обговорення

3.1. Термодинамічні параметри. На рис. 3,4 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS для сфалеритних кристалів CdS при температурі від 20 К

до 800 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta E(T) = 0,1549 \cdot T + 123,8; \quad (13)$$

$$\Delta H(T) = 0,14 \cdot T + 114,28; \quad (14)$$

$$\Delta S(T) = 22,0536 \ln(T) - 58,5034; \quad (15)$$

$$\Delta G(T) = 0,3165 \cdot T + 135,03. \quad (16)$$

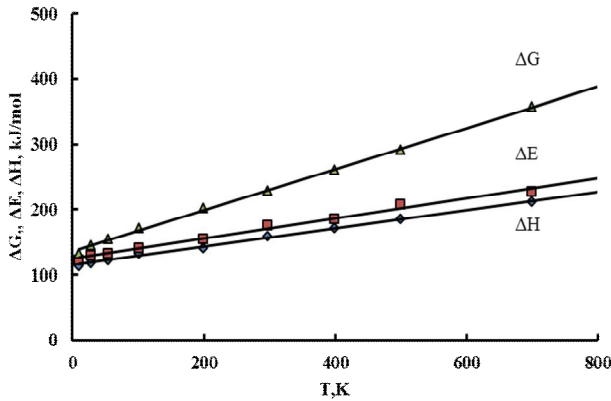


Рис. 3. Температурна залежність енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH, енергії Гіббса ΔG для сфалеритних кристалів CdS.

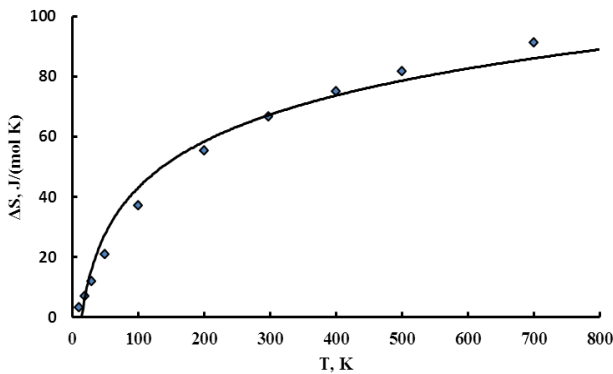


Рис. 4. Температурна залежність ентропії ΔS для сфалеритних кристалів CdS.

У таблиці представлені літературні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах. Видно, що розрахований параметр ґратки а кластерних моделей добре узгоджується із відомими даними [7],[8].

3.2. Теплоємності при сталому об'ємі C_V та тиску C_P . Теплоємність при сталому об'ємі C_V

(аналогічно для C_P), згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

$$C_V = C_{V(trans)} + C_{V(rot)} + C_{V(vib)}. \quad (17)$$

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:

$$C_{V(vibr)} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i v_i^2 e^{-\frac{hc v_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{hc v_i}{kT}} \right]^2}. \quad (18)$$

де g_i – ступінь виродження і-го коливання.

Щодо розрахунку теплоємності у представленому 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 CdS та трьох лігандів, віднімалась C_V (C_P) трьох лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій сульфід.

Згідно [4] температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (19)$$

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

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

$$C_V = 24,0004 + 33,3837 \cdot 10^{-3} T - 0,0259 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (20)$$

$$C_P = 29,8814 + 36,450 \cdot 10^{-3} T - 0,0321 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (21)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому

Таблиця

Основні структурні і термодинамічні характеристики кристалів сфалериту CdS

| Параметр | Літературні дані | Розрахунок |
|--|------------------|------------|
| Стала ґратки a, Å | 5,8250 [7] | 5,79 |
| Відстань між різнойменними атомами, Å | 2,52 [8] | 2,568 |
| Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$, kJ/mol | 161,9 [9] | 171,12 |
| Енергія Гіббса, $-\Delta G_{298,15}$, J/mole·K | 156,5 [9] | 260,00 |
| Ентропія $S_{298,15}$, J/mol·K | 64,9 [9] | 66,54 |
| Теплоємність, $C_{298,15}$, J/mol·K | 48,676 [10] | 47,06 |

об'ємі C_v та сталому тиску C_p при різних температурах відображено на рис. 5. Також було здійснене порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

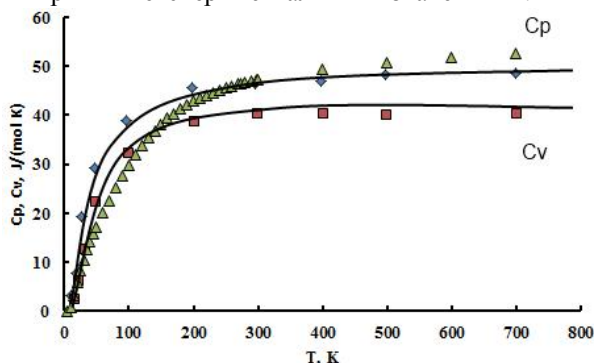


Рис. 5. Температурні залежності ізохорної C_v - \square та ізобарної C_p - \diamond теплоємностей та експериментальні значення C_p - Δ сфалеритних кристалів CdS.

Зауважимо, що в області низьких температур, експериментальні значення ізобарної теплоємності добре співпадають із апроксимаційною розрахунковою кривою. Значення квантово-хімічного розрахунку при температурах вищих 300 K є занижені відносно експериментальних. Останнє пов'язано із ангармонічністю коливань реального кристалу, що важко врахувати у теоретичній моделі [9]. Також, проглядається розходження експериментальних і теоретичних результатів у області температур 40-200 K, що є прогнозованим, оскільки дана область важко піддається теоретичному аналізу.

Необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку теплоємностей при 298,15 K їх температурні залежності були згладжені до 0 K. При цьому використано моделі, які включають фононний внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову[11].

Потрібно відмітити, що представлені функції теплоємностей від температури (рис. 5) є важливими для розрахунку характеристичних температур Дебая, що, в свою чергу дає розуміння аналізу процесів

фононного теплопереносу, а також взаємодії фононів один з одним та із дефектами кристалічної структури [9].

Відзначимо, що результати розрахунку енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG надають цінну інформацію про зміни властивостей кристалів у широкому інтервалі температур. Останнє, є важливим при отриманні кристалів із прогнозованими наперед властивостями.

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного CdS, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdS: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG .
3. Із перших принципів отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності сфалеритних кристалів CdS при сталому об'ємі C_v і 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;

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

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

Рехтета М.А. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;

Дінжос Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] F. Gao, Q. Lu, Nanoscale Research Letters. 4, 371 (2009).
- [2] A.S.Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashim, N.M. Ahmed, Procedia engineering. 53, 217 (2013).
- [3] С.А. Медведев, Физика и химия соединений АП BVI, (Мир, М., 1970).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI, (Наука. М., 1987).
- [5] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turkish Journ. of Physics, 38, 125 (2014).
- [6] W.M. Haynes, CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, (CRC Press, Boca Raton, Fla, 2010).
- [7] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon, Физика и техника полупроводников. 39 (2) (2005).
- [8] V. Diacomanolis, J.C. Ng, R. Sadler, H. H. Harris, M. Nomura, B.N. Noller, AIP Conference Proceedings. 1234, 613 (2010).
- [9] M. W. Chase, C. A. Daives, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JPCRD 14 (1), 1856 (1985).
- [10] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L.V. Goncharuk, Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 43, (5-6), 284 (2004).

[11] H. Cui-E. Z. Zhao-Yi, Ch. Yan, Ch. Xiang-Rong, C. Ling-Cang, Chinese Physics B. 17 (10), 3867 (2008).

D.M. Freik¹, T.O. Parashchuk¹, B.P. Volochanska¹, M.A. Rehteta², R.V. Dinjos²

Thermodynamic Parameters of CdS Sphalerite Crystals in Quantum Chemistry Representation

¹Physical-Chemical Institute,
SHEE "Vasyl Stefanik Precarpathian National University"
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,

²Laboratory of Polymer Physics
Mykolayiv National University named after V.A. Sukhomlynskiy,
24, Nikolska Str., 54030 Nikolaev, Ukraine E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Based on the analysis of the crystal and electronic structure of cubic phase CdS 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 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. There is compared the results of ab initio calculations and experiment.

Keywords: DFT, cluster models, calorimeter measuring, the thermodynamic parameters.