

Б.П. Волочанська

Термодинамічні параметри кристалів п्लомбум сульфід у кубічній фазі

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: bvolochanska@i.ua

На основі аналізу кристалічної та електронної будови у роботі побудовано кластерні моделі кубічної модифікації п्लомбум сульфід. За допомогою комп'ютерних розрахунків в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT) обчислено термодинамічні параметри кристалів та їх температурні залежності: енергію ΔE та ентальпію ΔH , вільну енергію Гіббса ΔG , теплоємності при сталому тиску C_p та об'ємі C_v , ентропію ΔS . Одержано аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок, а результати порівняно із відомими теоретичними даними.

Ключові слова: DFT, кластерні моделі, квантово-хімічні розрахунки, термодинамічні властивості, напівпровідникові IV-VI матеріали, сульфід свинцю.

Стаття постуила до редакції 07.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Про унікальні властивості п्लомбум сульфід було відомо вже давно. Яскравим свідченням цього може служити його використання у перших термоелектричних генераторах.

Ефективне використання цієї сполуки зумовлене низькою теплопровідністю при високих температурах **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, багатоеліпсоїдальним характером їх енергетичного спектру ($N=4$), низькими значеннями теплопровідності ґратки ($\sim 2,092$ Дж/м \cdot К) при порівняно високій рухливості носіїв ($\sim 0,1$ м 2 /В с), великими значеннями діелектричної проникності, невеликими значеннями ширини забороненої зони (0,41 еВ **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) **Ошибка! Источник ссылки не найден.** та позитивною залежністю її зміни від зміни температури **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, що безумовно є факторами, які сприяють ефективному використанню даного матеріалу у термоелектриці. Важливо зазначити, що величина ширини забороненої зони у п्लомбум сульфіді найвища серед сполук халькогенідів п्लомбуму. Широкому промислового використанню цього матеріалу сприяє його дешевизна і наявність природної сполуки – мінералу геленіту. Вищих показників термоелектричної ефективності

досягають при комбінації п्लомбум халькогенідів у твердих розчинах.

На даний момент ця сполука використовується у термоелектриці, оптоелектроніці і приладах спінтроніки, особливо у довгохвильовому діапазоні, для виготовлення інфрачервоних діодних лазерів і термофотovoltaїчних перетворювачів енергії **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Такий широкий спектр застосування матеріалів потребує поглибленого дослідження їх властивостей при різних умовах та виявлення залежності поведінки властивостей даних кристалів із зміною зовнішніх чинників. Інтерес до таких досліджень зумовлений тим, що часто дані є неоднозначними або взагалі відсутні.

Для вирішення такого роду завдань зручними і доволі точними підходами є моделювання термодинамічних властивостей кристалів з використанням розрахунків із перших принципів. Дані методи користуються популярністю на протязі майже чотирьох десятиліть і зарекомендували себе як такі, що дозволяють за допомогою порівняно незначних затрат машинного часу і мінімального набору вхідних даних отримувати достовірні відомості стосовно властивостей кристалічних тіл та здійснювати їх теоретичну інтерпретацію.

Використання методів комп'ютерної квантової хімії для наших розрахунків зумовлене насамперед

можливістю дослідження ближнього порядку розташування атомів у реальних кристалах та аналізу зумовлених ним властивостей. Також важливо вказати, що інтенсивні дослідження атомних кластерів як складових частин нових наноструктурних матеріалів викликані перспективою застосування у нанотехнологіях.

I. Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 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} – оберտальна 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.

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів A (Pb) і B (S), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} hv_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} hv_j - \quad (3)$$

$$-T(S_{vibr}^A - S_{vibr}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B).$$

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , C_V та C_P використовувалася наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення ΔE_A кластера A (рис. 1,А) згідно **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

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

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 **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Аналогічним чином були розраховані енергії утворення ΔE_B , ΔE_C та ΔE_D кластерів B , C та D (рис. 1 В, С, D).

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів PbS при різних температурах (рис.2-4).

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

$$\begin{cases} 8x_3 + 24x_4 + 24x_6 = A, \\ 24x_3 + 24x_5 + 8x_6 = B, \\ 8x_3 + 12x_4 + 6x_5 + x_6 = C, \\ 8x_3 = D; \end{cases} \quad (5)$$

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

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

$$x_6 = \frac{2A - B}{4} + \frac{5D}{4} - C, \quad (6)$$

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:

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

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:

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

де g_i – ступінь виродження i -го коливання.

Згідно **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 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.

Для порівняння отриманих нами результатів розглянуто моделі, запропоновані **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.** та експериментальні дані **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Теоретичний розрахунок теплоємності у **Ошибка! Источник ссылки не найден.** проводився прямим методом постійної сили (direct force-constant method). Розрахунки теплоємностей у **Ошибка! Источник ссылки не найден.** здійснювали за допомогою програми WIEN2K розробленої Влаґа. Ця програма використовує метод повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) на основі теорії функціоналу густини. Розрахунки у **Ошибка! Источник ссылки не найден.** проводились в рамках теорії функціоналу густини. Вимірювання молярної теплоємності у **Ошибка! Источник ссылки не найден.** проводились на зразках PbS масою 0,034 кг у

калориметрі з високим вакуумом під ковпаком, температура якого підтримувалась постійною. Калориметром в даному експерименті слугує циліндр 0,03 м довжини і 0,03 м в діаметрі з запаєним куполоподібним дном. Верхня частина закрита сплавом Вуда, до якого прикріплена тонкостінна мідно-нікелева трубка зовнішнім діаметром 0,001 м і довжиною 0,2 м. В якості нагрівачів використаний константановий дріт, а термометра – платиновий дріт. Температурний дрейф записувався до і після встановлення внутрішньої рівноваги. Вимірювання проводились в діапазоні температур від 20 до 260 К. В джерелі **Ошибка! Источник ссылки не найден.** вказані значення ізобарної молярної теплоємності, виміряні на тепловій аналізуючій установці (Dupont 1090B, USA), які також добре узгоджуються з отриманими нами значеннями.

II. Моделі кластерів

Сучасний науково-технічний прогрес значною мірою завдячує своїм результатам розвитку теоретичних методів досліджень. Проте, ці успіхи були б неможливими без досягнень новітніх комп'ютерних технологій. Насамперед, вони сприяють удосконаленню модельних досліджень та є надзвичайно зручними і задовільняють вимоги щодо точності в цілях розширення та поглиблення відомостей про будову та властивості речовини.

Інформативність отримуваних результатів значною мірою зростає при використанні квантово-хімічних методів для побудови структурних моделей кристалів. Кластерне наближення у рамках методу *ab initio*, в цьому плані, виявилось найбільш придатним та зручним методом. Обчислення здійснювались з використанням програмного пакету Firefly (PCGames), в якому розрахунки проводяться в рамках теорії функціоналу густини з використанням гібридного базисного набору V3LYP та SBKJС параметризації. Візуалізацію структур проводили з використанням Chemcraft.

Для модельних досліджень обрано структуру кам'яної солі, оскільки халькогеніди свинцю кристалізуються у кубічній гранецентрованій ґратці типу NaCl (структурний тип B1) із параметром ґратки $a=5,936 \text{ \AA}$ **Ошибка! Источник ссылки не найден.** для сполуки PbS, просторова група $Fm\bar{3}m-O_h^5$. Таке положення атомів можна пояснити належністю халькогенідів плумбуму до полярних напівпровідників, що характеризуються іонно-ковалентним типом зв'язку.

Обрана структура дозволяє будувати кластери без залучення додаткових атомів, що вводяться для компенсування обірваних зв'язків. Кристалічні структури плумбум сульфіді були досліджені з використанням чотирьох моделей: на 64, 56, 27 та 8 атомів. 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 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Перша з кластерних моделей (загальна формула $Pb_{32}S_{32}$, рис. 1, A) є базовою для розрахунку

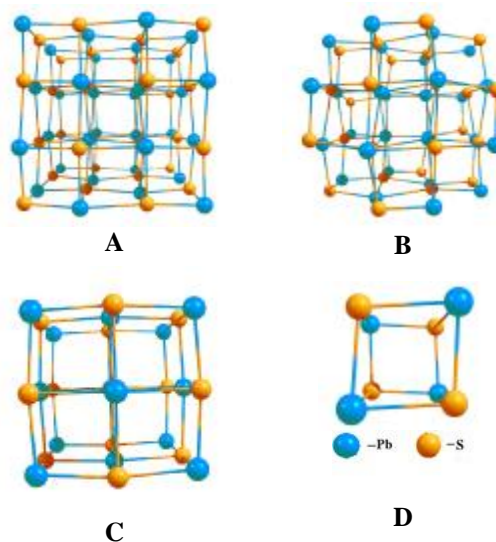


Рис. 1. Модель кластерів A ($Pb_{32}S_{32}$), B ($Pb_{28}S_{28}$), C ($Pb_{14}S_{13}$) і D (Pb_4S_4) для кубічної фази PbS.

просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Дана модель складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотирикоординованих і 4 трикоординовані пари атомів.

Другий кластер має загальну формулу $Pb_{28}S_{28}$ (рис. 1, B) 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 $Pb_{14}S_{13}$ (рис. 1, C). До даної структури входять один шестикоординований атом, 6 пар п'ятикоординованих, 12 – чотирікоординованих і 8 пар трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою Pb_4S_4 (рис. 1, D) складений із 8 трикоординованих атомів.

Першим кроком у нашому розрахунку було визначення таких кристалографічних параметрів 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 використанням отриманих кристалографічних параметрів, обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводились з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJС параметризації. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGames) в

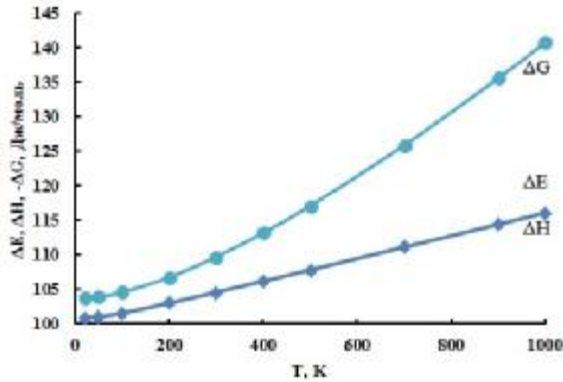


Рис. 2. Температурна залежність енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH, енергії Гіббса ΔG для кубічних кристалів PbS.

рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів V3LYP **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Такий підхід дає можливість скласти систему рівнянь для термодинамічних величин обраних кластерів. Розв'язавши її, отримуємо значення цих

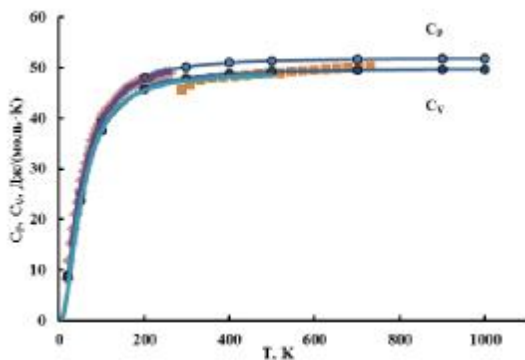


Рис. 3. Температурні залежності ізохорної C_v - □ та ізобарної C_p - ◇ теплоємностей та теоретичні розрахункові дані: — **Ошибка! Источник ссылки не найден.** ($T=(0-300)$ K) та — **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.** ($T=(0-500)$ K) і експериментальні значення C_p параметрів для шестикоординатних атомів, з яких саме і складається кубічна структура NaCl.

III. Результати і обговорення

На рис. 2-4 представлено зміну енергії утворення ΔE, ентальпії утворення ΔH, вільної енергії Гіббса ΔG, ентропії ΔS та теплоємностей при сталому об'ємі C_v та сталому тиску C_p для кристалів PbTe при температурі від 20 K до 1000 K. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta S(T) = 13,001 \cdot \ln T - 10,5 \quad (10)$$

$$\Delta G(T) = 100,17 + 0,0382 \cdot T \quad (11)$$

$$\Delta E(T) = 0,0158 \cdot T + 100,05 \quad (12)$$

$$\Delta H(T) = 0,0158 \cdot T + 100,05 \quad (13)$$

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

$$C_v = 39,38 + 13,661 \cdot 10^{-3} T - 0,1312 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (14)$$

$$C_p = 41,315 + 13,910 \cdot 10^{-3} T - 0,1382 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (15)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі C_v та сталому тиску C_p при різних температурах відображено на рис. 3. Хорошим

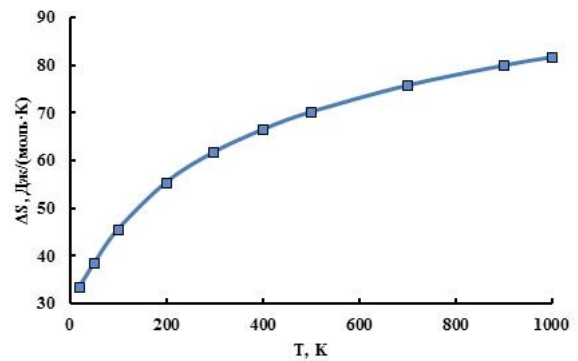


Рис. 4. Температурна залежність ентропії ΔS для кубічних кристалів PbS.

співпадінням із теоретичними даними можна вважати наближення отриманих розрахункових даних до класичного закону Дюлонга і Пті. У низькотемпературному діапазоні отримані значення пропорційні T^3 , що відповідає теорії Дебая. Також було здійснено порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

Незначні відхилення від прямокутного взаємного положення граней спостерігалось також при моделюванні структури плумбум селеніду авторами **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, що використовували програму розрахунку GAUSSIAN 03 та SBKJС базисний набір. Такі результати не суперечать експериментальним даним, наведеним у **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, а також даним структурної карти у **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, де серед сполук халькогенідів плумбуму PbS знаходиться на стороні кубічної структури поблизу границі між кубічною та орторомбічною модифікаціями.

Відхилення теоретично розрахованої рівноважної структури від значень, характерних ґратці типу кам'яної солі можна пояснити значним відхиленням ґраткового спектру від Дебайвського **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Суттєвим фактором, що стримує фазовий перехід є іонність. Аналогічним впливом характеризується спін-орбітальна взаємодія, оскільки вона порушує конгруентність поверхні Фермі. Значення для халькогенідів свинцю велике, чим пояснюється відсутність переходів для цих сполук **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного PbS, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів PbS: 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 .

3. Отримано хороше співпадіння отриманих результатів із аналогічними розрахунками та експериментальними даними.

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

- [1] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent, Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study, *Physical Review B* 80, 024304 (2009).
- [2] Q. Sun, Y. Wang, X. Yuan, J. Han, Q. Ma, F. Li, H. Jin, Z. Liu, *Cryst. Res. Technol.* 48 (9), 627 (2013).
- [3] N. Boukhris, H. Meradji, S. Amara Korba, S. Drablia, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Bull. Mater. Sci.*, 37 (5), 1159 (2014).
- [4] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, 311 (1980).
- [5] S. A. Medvedev. *Physics and chemistry of compounds AII VVI*. Moscow, 1970
- [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] *Kratkij spravocnik fiziko-himicheskikh velichin. Izdanie devjatoe / Pod. red.. A.A. Ravelja i A.M. Ponomarevoj (Special'naja literatura Sankt-Peterburg, 1998).*
- [8] Y. Bencherif, A. Boukra, A. Zaoui, M. Ferhat, *Infrared Physics & Technology* 54, 39 (2011).
- [9] D.H. Parkinson, J.E. Quarrington, *Proc. Phys. Soc. A* 67, 569 (1954).
- [10] Y.-L. Pei, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 514, 40 (2012).
- [11] D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochans'ka, *Fizika i himija tverdogo tila* 15 (2), 282 (2014).
- [12] D. Freik, T. Parashchuk, B. Volochanska, *Journal of Crystal Growth*, 402, 90 (2014).
- [13] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, *Turkish Journ. of Physics* 38, 125 (2014).
- [14] B. Kiran, Anil K. Kandalam, R. Rallabandi, P. Koirala, X. Li, X. Tang, Y. Wang, H. Fairbrother, G. Gantefoer, K. Bowen, *The Journal of Chemical Physics* 136, 024317 (2012).
- [15] P.B. Littlewood, *Physics of Narrow Gap Semiconductors. Proceedings of the 4th International Conference on Physics of Narrow Gap Semiconductors (Linz, Austria, 1981).*
- [16] L.C. Shelimova, *Neorganicheskie materialy*, 24 (10), 1597 (1988).
- [17] B.A. Volkov, O.A. Pankratov, *Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki*, 75 (4), 1362 (1978).

B.P. Volochanska

Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase

SHEE "Vasyl Stefanik Precarpathian National University"
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: bvolochanska@i.ua

Geometric and thermodynamic parameters of cubic PbS crystals were obtained using the computer calculations of the thermodynamic parameters within density functional theory method DFT. Cluster models for the calculation were based on the analysis of the crystal and electronic structure. Temperature dependence of energy ΔE and ΔH enthalpy, Gibbs free energy ΔG , heat capacity at constant pressure C_p and volume C_V , entropy ΔS were determined on the basis of ab initio calculations of the crystal structure of molecular clusters. Analytical expressions of temperature dependences of thermodynamic parameters which were approximated with quantum-chemical calculation points using mathematical package Maple 14 were presented. Experimental results compared with theoretically calculated data.

Keywords: DFT, cluster models, quantum-chemical calculations, thermodynamic properties, semiconducting IV-VI materials, lead sulfide.