

Д.М. Фреїк, Т.О. Паращук, Б.П. Волочанська, І.В. Дученко

## Теплоємність і температура Дебая кристалів CdTe, CdSe

Фізико-хімічний інститут,  
Кафедра фізики і хімії твердого тіла  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет 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* розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності теплоємності кристалів CdTe і CdSe при сталому об'ємі  $C_V$  та тиску  $C_p$ . Комп'ютерні розрахунки здійснювали згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP. Також, було проведено синтез та калориметричні дослідження кадмій телуриду. Експериментальні результати порівняно із теоретично розрахованими даними. На основі температурної залежності ізохорної теплоємності  $C_V$  розраховано температури Дебая  $\Theta$  для даних матеріалів.

**Ключові слова:** кластерні моделі, DFT, кадмій халькогеніди, теплоємність, температура Дебая.

Стаття поступила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Завдяки унікальному набору фізичних властивостей, CdTe є перспективним матеріалом для виготовлення на його основі цілого ряду високоефективних пристроїв ядерної енергетики, геліотехніки, оптико- та акустоелектроніки, X- і гама-детекторів, підкладок для епітаксійного росту [1-3]. У свою чергу CdSe є важливим матеріалом для розвитку різних сучасних технологій твердотільних пристроїв, таких як тонкоплівкові транзистори високої ефективності, світлодіоди, сонячні батареї [4], детектори радіаційного випромінювання та нелінійні оптичні прилади [5].

Напівпровідникові кристали, нанокристали і плівки CdSe та CdTe, як чисті, так і з вмістом домішок користуються високим технологічним інтересом завдяки стабільним властивостям при високих потужностях і температурах.

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 ефективними у вирішенні представлених задач. У роботі, на основі *ab initio* розрахунків, запропоновано методику визначення температурної залежності теплоємності  $i$ , з її застосуванням, проведений розрахунок температури Дебая кристалів CdX (X = Te, Se). Отримані розрахункові значення  $C_p$  для CdTe порівняно із значеннями калориметричних досліджень.

### I. 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 [6]. 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 [6], що енергія Гіббса кристалічної фази повинна бути знайдена із складових фізичних компонентів, тобто енергії основного стану, енергії коливальних ґратки, 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 [6].

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 [6]. Усі ці методи отримали широке застосування завдяки своїй простоті і легкості отримання результатів. Тим не менше, відомі літературні значення температур Дебая для більшості кристалів значно відрізняється між собою.

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 коливальних кристалічної решітки. Фононний газ складається з квазічастинок - фононів, які підпорядковуються квантовій статистиці Бозе-Ейнштейна і виникають в процесі теплових коливальних вузлів решітки. Частотний спектр таких коливальних 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 коливальних кристалічної решітки масою в один моль  $u_{\mu}(T)$ , згідно хвильової теорії Дебая і фононної теорії квантової механіки, визначається виразом:

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

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:

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

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

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

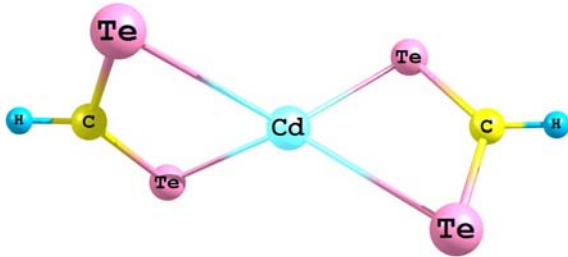
вирази (1), (2) для внутрішньої енергії та теплоємності кристалічної решітки асимптотично наближаються до відповідних виразів класичної молекулярної фізики (у тому числі до відомого закону Дюлонга і Пті)  $u_{\mu} = 3RT$ .

## II. Методи розрахунку

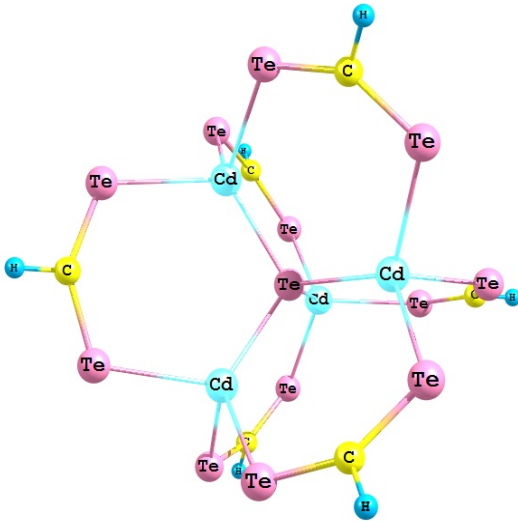
Розглянемо характер зв'язку Cd-Te (аналогічно Cd-Se) взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: Cd-5s<sup>2</sup>, Te-5p<sup>4</sup> та Se-4p<sup>4</sup>. Тобто, у системі Cd-Te присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Cd-Te 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 Телуру 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 Телуру є 5

нескомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів Карбону і Гідрогену. Ще однією важливою умовою вибору даних крайових умов є близькі значення електронегативностей атомів Телуру і Карбону.



а)



б)

**Рис.1.** Модель кластерів А ( $\text{CdC}_2\text{H}_2\text{Te}_4$ ) (а) і В ( $\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{Te}_{13}$ ) (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 кадмій халькогенідів. Модель А включає атом кадмію, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу  $\text{CdC}_2\text{H}_2\text{Te}_4$  (рис. 1, а). Кластер В, загальна формула якого  $\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{Te}_{13}$ , містить атом кадмію, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 1, б).

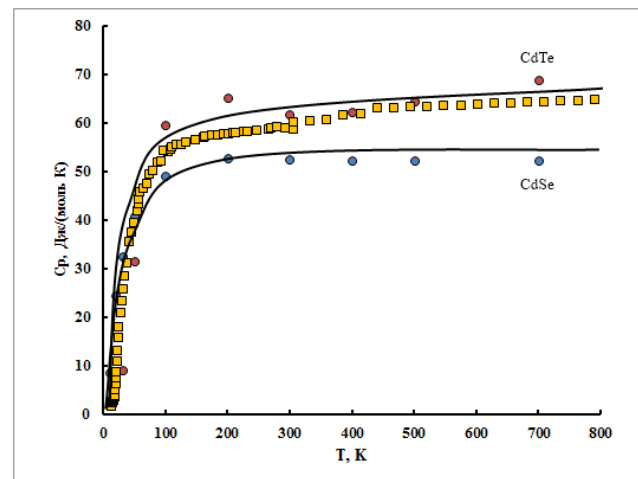
Розрахунок термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGAMES) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [7]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з

використанням Chemcraft.

У результаті розрахунків нами отримано значення теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  та сталому тиску  $C_P$  кристалів цинк халькогенідів. Спочатку розраховували теплоємність  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера А. Аналогічним чином була розрахована теплоємність  $C_V$  ( $C_P$ ) 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 [8].

### III. Результати розрахунку та їх обговорення

Температурні залежності для ізобарної теплоємності  $C_P$  зображені на рис. 2. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати, які були отримані нами із калориметричних вимірювань. Одержані значення молярної ізохорної теплоємності  $C_V$  при різних температурах відображено на рис. 3.

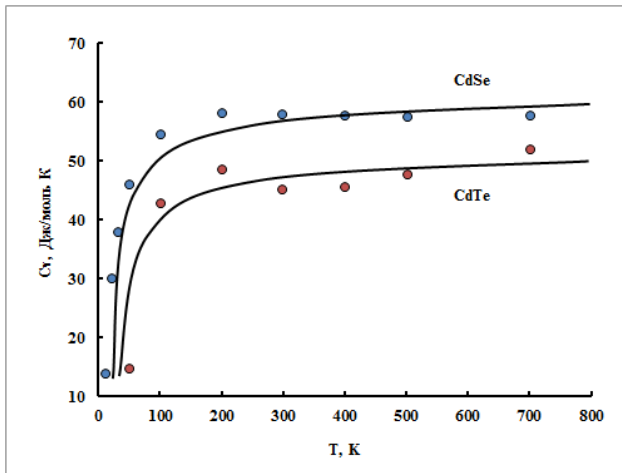


**Рис. 2.** Ізобарна молярна теплоємність для кристалів CdTe та CdSe відповідно: лінія – апроксимація аналітичною функцією, круги – *ab initio* розрахунок, квадрати – експеримент для CdTe.

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.



**Рис. 3.** Ізохорна молярна теплоємність для кристалів CdTe та CdSe відповідно: лінія – апроксимація аналітичною функцією, кружки – *ab initio* розрахунок.

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 CdSe

$$C_v = 41,608 + 21,009 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (8)$$

$$C_p = 47,100 + 20,998 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (9)$$

Для CdTe:

$$C_v = 37,888 + 23,470 \cdot 10^{-3} T - 0,240 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (10)$$

$$C_p = 54,334 + 23,246 \cdot 10^{-3} T - 0,712 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (11)$$

Синтез кадмій телуриду проводили у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та телуру (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 CdTe 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 800 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.

Зауважимо, що в області низьких температур, експериментальні значення ізобарної теплоємності  $C_p$  добре співпадають із апроксимаційною розрахунковою кривою. А значення при температурах від 100 К до 300 К є занижені відносно теоретично розрахованих. Останнє може бути зумовлене впливом метастабільних поліморфних фаз, які проявляються у CdTe при даних температурах [11]. Хороша збіжність спостерігається при температурах вищих 300 К, а занижені значення можуть бути спричинені ангармонічністю коливальних реальних кристалів [9].

Також, необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку величини теплоємностей досліджуваних сполук при 298,15 К, згладжені значення цього параметра були екстрапольовані до 0 К з використанням модельних рівнянь, які включають фононний внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [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 кадмій 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  $\Theta$ .

У таблиці представлені розраховані нами та відомі літературні значення температури Дебая у діапазоні температур від 0 К до 700К.

**Таблиця**

		Температура Дебая $\Theta$ кристалів CdTe та CdSe										
		T, К	0	20	48	100	200	298	400	500	600	700
CdTe	Розрахунок	183,4	187,6	264,3	262,5	291,5	295,6	297,0	293,4	284,0	282,1	
	Джерела	160 [12]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe	Розрахунок	201,6	270,7	291,3	304,9	313,9	317,6	318,4	318,4	318,2	317,7	
	Джерела	193,5 [11]; 209 [11]	-	-	-	-	233,7 [11]; 193 [11]	279,10 [13]	-	245,4 [11]	-	-

У роботі [12], температура Дебая для телуриду кадмію була розрахована з використанням значення теплоємності  $C_V$  та табличного значення функції Дебая в діапазоні від низьких до кімнатних температур. Представлені результати відповідають отриманим нами результатам.

Розраховане значення температури Дебая при температурах 0 К, 298 К, 400 К та при 600 К для кристалів CdSe порівняно із значеннями робіт [11], [13]. У роботі [11] проведені розрахунки методом теорії функціоналу густини із використанням двох різних наближень для врахування обмінно-кореляційних внесків: GGA та LDA. Тенденція зміни температури Дебая у порівнянні із розрахованими нами результатами є подібною для усього представленого діапазону температур.

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 ґратки.

## Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічних CdSe, CdTe запропоновано кластерні моделі для розрахунку теплоємностей при сталому тиску  $C_P$  та  $C_V$ , представлено методику врахування граничних умов.
2. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кристалів кубічної фази CdSe, CdTe при сталому об'ємі  $C_V$ .
3. Визначено температури Дебая для кадмій халькогенідів у діапазоні температур від 20 К до 700 К.

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

**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;

**Дученко І.В.** -- науковий співробітник ФХІ.

- [1]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 832 (2010).
- [2]. С. М. Ruiz, E. Saucedo, L. Fornaro, V. Bermudez, E. Dieguez, Cryst. Res. Technol., 39 (10), 886 (2004).
- [3]. M. R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1450 (1962).
- [4]. С.А. Медведєв, Фізика и химия соединений АП BVI, (Мир, М., 1970).
- [5]. A. Abd - El Mongy, Egypt. J. Sol., 27 (1), 111 (2004).
- [6]. Q. Chen, B. Sundman. Acta Mater., 49, 947 (2001).
- [7]. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [8]. А.Г. Гребенюк, Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки 18, 25 (2000).
- [9]. N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L. V. Goncharuk, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 43 (5-6), 284 (2004).
- [10]. Hu C.-E. Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan, Chen Xiang-Rong, and Cai Ling-Cang, Chinese Physics B, 17 (10), 3867 (2008).
- [11]. J.J. Tan, Y. Cheng, W.-J. Zhu, Q.-Q. Gou, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China), 50 (1), 220 (2008).
- [12]. T.S. Jeong, P.Y. Yu, Journal of the Korean Physical Society, 43 (6), 1101 (2003).
- [13]. H.J. Hou, J.W. Yang, F. Hu, S.R. Zhang, S.X. Yang, Chalcogenide Letters, 11 (3), 12 (2014).

D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska, I.V. Duchenko

## Heat Capacity and Debye Temperature of CdTe, CdSe Crystals

*Physical-Chemical institute,  
Department of physics and chemistry of solide state  
SHEE "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 CdTe and CdSe crystals at constant volume  $C_V$  and constant pressure have been defined. Computer calculations of thermodynamic parameters was carried out using 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.

### **For CdSe:**

Specific heat at constant volume:  $C_V = 41,608 + 21,009 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2}$  ;

Specific heat at constant pressure:  $C_p = 47,100 + 20,998 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2}$  .

### **For CdTe:**

Specific heat at constant volume:  $C_V = 37,888 + 23,470 \cdot 10^{-3} T - 0,240 \cdot 10^5 T^{-2}$  ;

Specific heat at constant pressure:  $C_p = 54,334 + 23,246 \cdot 10^{-3} T - 0,712 \cdot 10^5 T^{-2}$  .

**Keywords:** cluster model, DFT, cadmium chalcogenides, heat capacity, Debye temperature.