

Т.О. Паращук

Температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdTe та CdSe

Кафедра фізики і хімії твердого тіла
Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdX (X=Te, Se) у кубічній фазі 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 та ентропії ΔS . Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14.

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

Стаття поступила до редакції 10.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Серед напівпровідників, що вже давно знайшли широке застосування, значну роль відіграють сполуки типу A^2B^6 . Селенід та телурид кадмію є одними із найбільш перспективних. Цьому сприяє прозорість в ІЧ області, рекордні фоторефрактивні властивості, здатність детектувати іонізуючі випромінювання, ефективно перетворювати сонячну енергію в електричну та багато іншого.

CdTe знаходить широке використання у медицині, ядерній енергетиці, нелінійній та ІЧ оптиці, військовій техніці і т.д. Він є перспективним матеріалом для виготовлення поглинаючих шарів сонячних перетворювачів, фотодетекторів, світлодіодів, електро-люмінесцентних приладів [1-2]. Також особливу увагу останнім часом привертають шари CdSe як одна з складових гетеропереходу p-ZnTe-n-CdSe, границя розділу якого близька до ідеальної. Такі гетеропереходи, зокрема, можуть бути використані у інтегральних детекторах іонізуючого випромінювання.

Необхідно відзначити, що для максимально ефективного реалізації описаних застосувань потрібна велика за обсягом інформація про властивості кристалів. Серед них визначне місце посідають термодинамічні параметри. Дослідження цих параметрів у напівпровідниках є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах, отримання інформації про динаміку кристалічної решітки, у процесах взаємодії фононів

один з одним та із дефектами. Однак, наявний в літературі експериментальний матеріал таких кристалів недостатній, 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. Знання величин цих параметрів дозволить проводити синтез кристалів CdTe та CdSe із наперед заданими властивостями.

У даній роботі, на основі *ab initio* розрахунків з використанням відомих кристалографічних даних, запропоновано нові підходи до визначення величини важливих термодинамічних параметрів сфалеритних кристалів CdX (X=Se, Te) і їх температурних залежностей.

I. Фізико-хімічні властивості

Для напівпровідникових кристалів CdSe при звичайному тиску характерним є диморфізм. Залежно від умов приготування, він кристалізується або як сфалерит (просторова група $F43m$) або як вюрцит (просторова група $R63mc$). У роботі [3] повідомляється про те, що перехід із кубічної фази в гексагональну відбувається при температурі 368 К. У зразках, виготовлених при вищій температурі

зберігається гексагональна структура [3]. Однак спостерігається розкид значень параметрів решітки таких кристалів, який вказує на присутність домішок або дефектів упаковки. Модифікація цинкової обманки була отримана при кімнатній температурі осадженням з розчину [2]. При температурах вищих 2000 К структура цинкової обманки стає нестабільною [4]. Тверді розчини кадмій селеніду мають структуру цинкової обманки в області складів від 10 до 30 мол. % CdSe. Значення сталої ґратки згідно [4] $a = 6,052 \text{ \AA}$. Автори [2] повідомляють про те, що кубічна фаза CdSe нестійка, при температурі 403 К вона частково переходить в гексагональну модифікацію. Повне перетворення відбувається за 18 годин при температурах вище 973 К. Авторами [5] наводяться два значення для температури переходу сфалерит-вюрцит: літературні дані $T=1512 \text{ K}$, та обчислена ними величина $T=1634 \text{ K}$. Тобто питання температури поліморфного переходу між модифікаціями «сфалерит-вюрцит» є неоднозначним.

Сталі ґратки для кадмій селеніду, розраховані ab initio методами та досліджені експериментально для структури сфалериту становили $a_{\text{exp}} = 6,052 \text{ \AA}$ та $a_{\text{calc}} = 5,929 (\pm 2\%) \text{ \AA}$.

Ширина забороненої зони CdSe $E_g = 1,7 \text{ eV}$ [6], [7]. У роботі [8] наведено дещо інше значення ширини забороненої зони, визначене з електричних вимірювань, порядку 1,88 eV, а оптичні дослідження дають величину 1,83 eV. Зазвичай провідність CdSe прийнято вважати n-типу. Власними донорними центрами є вакансії селену [8]. Температура плавлення $T = 1512 \text{ K}$ [9], також у [10] зазначено дещо вищу температуру плавлення – $T=1563 \pm 10 \text{ K}$.

Кадмій телурид, з температурою плавлення 1365°K [11], найбільш легкоплавкий матеріал із групи сполук A2B6. Він кристалізується зазвичай у структурі сфалериту $a = 6,481 \text{ \AA}$ [11], $d(\text{A-B}) = 2,8 \text{ \AA}$ [12], $d(\text{A-A}) = 4,58 \text{ \AA}$ [13], яка є стабільною до температур 1000 К [2]. При цьому, кожний атом A(B) розміщений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента B(A).

Телурид кадмію належить до сполук з великою шириною забороненої зони, величина якої рівна 1,5 eV [4].

В інтервалі температур 300-700 К концентрація власних носіїв струму варіює в межах $2,0 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Звідси можна зробити висновок, що в області кімнатних та високих температур домішки, власні дефекти та їх можливі комплекси відіграють основну роль в утворенні носіїв заряду [4].

Найбільш раціональним методом синтезу сполук A3BVI є метод синтезу з парів компонентів, оскільки такий процес може проводитися при низьких температурах, при яких склад утворених кристалів безпосередньо задається складом парової фази, тиск якої дорівнює атмосферному. Чистота матеріалу визначається в цьому випадку чистотою вихідних компонентів. Температури випаровування компонентів при проведенні процесів синтезу невеликі (573-1073 К), а тому відсутня потреба у

виготовленні особливих контейнерів. При синтезі селенідів можна використовувати замість елементарного селену його летючий гідрид HgSe, який при температурі синтезу (1173-1373 К) дисоціює на елементи Hg і Se [14].

Також у [9] описано наступний спосіб вирощування кристалів селеніду кадмію. Полікристалічний CdSe вирощували з порошку у скляній ступці і згодом вставляли у кварцеву ампулу довжиною 16 см і діаметром 12 мм під тиском 133,32 Па. Вирощування проводилось у двозонній печі з розплаву за класичним методом (методом Бріджмена) в якому ампулу повільно пересувають зі швидкістю 1,5 мм/год з використанням витягувача з двигуном з контрольованою швидкістю. Спочатку ампулу нагрівають при температурі 1523 К протягом 24 годин. Під час плавлення ампула увесь час повинна струшуватись за допомогою механічної системи для забезпечення гомогенності. Потім ампулу з її вмістом переміщували у область кристалізації (1323 К). Під час вирощування температура підтримувалась сталою в межах $\pm 5 \text{ K}$. Для переміщення ампули через двозонну трубу печі необхідний восьмиденний період. Вирощений зразок CdSe прилипає до пластини і відколюється в напрямку рядка зразків. Вирощені таким методом зразки виявились ідеальними у напрямку $\{100\}$ [9].

II. Розрахунок термодинамічних параметрів

2.1. Моделі кластерів

У сфалеритній структурі CdTe, кожен атом A(B) розміщений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента B(A) відповідно. При цьому, хімічний зв'язок між двома атомами Cd-X (X= Se, Te), враховуючи конфігурацію валентних електронів Cd-5s², та Te-5p⁴ (Se-4p⁴), здійснюється за рахунок участі трьох електронів атома халькогену та одного електрона атома металу.

Для розрахунків термодинамічних параметрів нами запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 1,a) та «великого» (рис. 1,b).

У «малому» кластері структури сфалериту CdX (Cd+4X) компенсація обірваних зв'язків реалізована чотирма електронами атома Карбону C та одним електроном атома Гідрогену H, що відповідає формулі CdC₂H₂X₂ (рис.1,a).

Модель «великого» кластера включає у собі крім трьох структур попереднього кластера (рис. 1,a) ще атоми Cd і X (X=Se, Te), що відповідає формулі Cd₄C₆H₆X₁₃ (рис.1,b).

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.

2.2. Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули [2] ентальпія утворення ΔH кристалів визначається як:

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

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 .

Ентропія кристалу у загальному випадку визначається сумою складових:

$$\Delta S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR[\ln(nN_0) - 1], \quad (2)$$

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

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А(Cd) і В(Se, Te), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T(S_{\text{vibr}}^A - S_{\text{vibr}}^B + S_{\text{rot}}^A - S_{\text{rot}}^B + S_{\text{trans}}^A - S_{\text{trans}}^B). \quad (3)$$

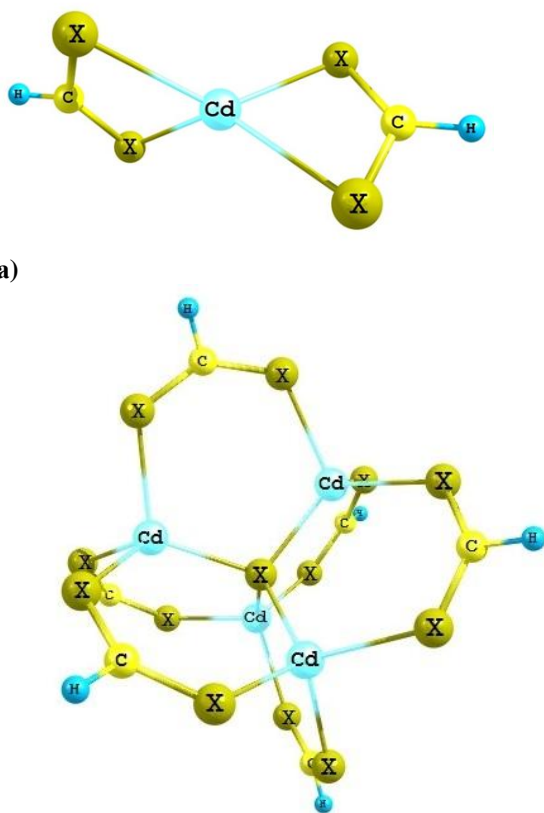


Рис. 1. Модель кластерів А ($\text{CdC}_2\text{H}_2\text{X}_4$) (а) і В ($\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_{13}$) (б) відповідно для кубічної фази CdX ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$).

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG

використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення ΔE_A кластера А (рис. 1,а) згідно [2]:

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

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 [15].

Аналогічним чином була розрахована енергія утворення ΔE_B кластера В (рис. 1 В). 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 [5]:

$$\Delta E = \Delta E_B - 3 \cdot \Delta E_A. \quad (5)$$

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

2.3. Деталі розрахунку

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 використання отриманих кристалографічних параметрів обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводилися з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJС параметризації. Представлені методи успішно застосовувалися у наших попередніх розрахункових дослідженнях сполук АІІВІ [16],[17]. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGauss) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [16]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

III. Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 2-5 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS для кристалів CdX при температурі від 20 К до 800 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

CdSe:

$$\Delta E(T) = 0,1697 \cdot T + 103,58; \quad (6)$$

$$\Delta H(T) = 0,153 \cdot T + 103,58; \quad (7)$$

$$\Delta S(T) = 130,037 \ln(T) + 26,541; \quad (8)$$

$$\Delta G(T) = 0,7453 \cdot T + 76,174; \quad (9)$$

CdTe:

$$\Delta E(T) = 0,0608 \cdot T + 240,25; \quad (10)$$

$$\Delta H(T) = 0,0442 \cdot T + 240,25; \quad (11)$$

$$\Delta S(T) = 43,743 \ln(T) - 101,28; \quad (12)$$

$$\Delta G(T) = 0,3995 \cdot T + 246,24. \quad (13)$$

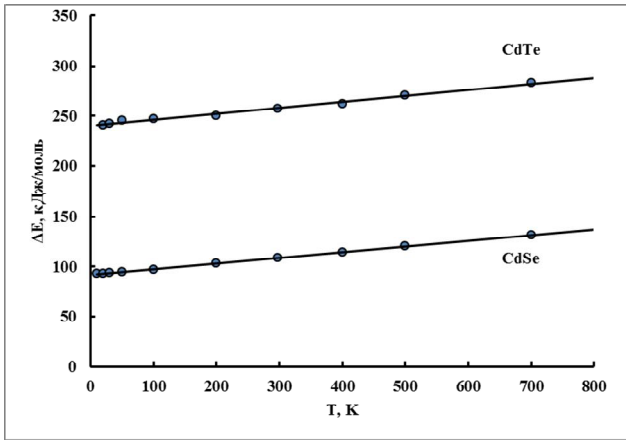


Рис. 2. Температурна залежність енергії ΔE для сфалеритних кристалів CdSe, CdTe.

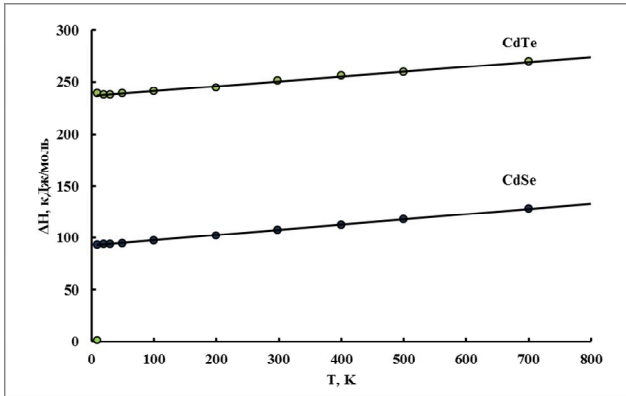


Рис. 3. Температурна залежність ентальпії утворення ΔH для сфалеритних кристалів CdSe, CdTe.

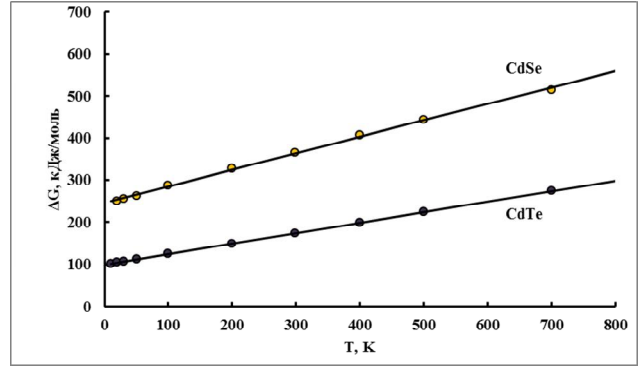


Рис. 4. Температурна залежність енергії Гіббса ΔG для сфалеритних кристалів CdSe, CdTe.

Із рис. 2-4 видно, що енергія ΔE та ентальпія ΔH утворення рівномірно зростають на усьому досліджуваному діапазоні. А вільна енергія Гіббса ΔG має більш стрімку зміну із температурою, що є логічним для напівпровідникових кристалів АІВІ кубічної фази.

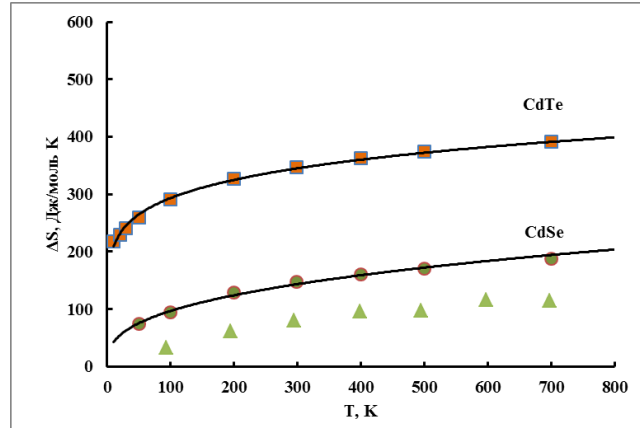


Рис. 5. Температурна залежність ентропії ΔS для сфалеритних кристалів CdSe, CdTe.

На рис. 5 представлені температурні залежності ентропії для кристалів CdSe та CdTe, а також розрахункові дані для ентропії кадмій селеніду, взяті із роботи [28]. Із рисунка видно, що ентропія зростає на всьому температурному діапазоні, а також, що температурний фактор більше впливає на даний параметр при високих температурах.

У таблиці представлені табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах. Видно, що розрахований параметр ґратки *a* кластерних моделей добре узгоджується із відомими літературними даними, що дозволяє отримані результати розрахунку термодинамічних параметрів кластерних моделей ототожнювати із значеннями для реальних кристалів. Із таблиці також бачимо, що отримані значення термодинамічних параметрів узгоджуються із відомими літературними даними.

Основні структурні і термодинамічні характеристики CdSe та CdTe у кубічній фазі

Параметр	CdSe		CdTe	
	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок
Стала ґратки a , Å	6,052 [18]	6,03	6,48 [13], [23]	6,46
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,63 [19]	2,61	2,806 [12]	2,76
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$, кДж/моль	136,5 [20]; 143,1±1,9 [21]; 144,9 [22]	107,1	286,6 ± 2,5 [24]; 214,2 [12]; 282,4 [25]	237,4
Енергія Гіббса, $-\Delta G_{298,15}$, Дж/(моль·К)	96,7 [20]; 140,9±1,9 [21] 141,6 [22]	118,2	287,19 [26]	360,6
Ентропія $S_{298,15}$, Дж/(моль·К)	86,5±0,8 [21] 83,3 [22]	129,83	191,63 [24]; 185,07 [25]	155,2

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного CdTe, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі для розрахунку термодинамічних параметрів кадмій телуридів. Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей CdTe кубічної фази.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdTe: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG .
3. Показано, що отримані результати можуть бути

використані для прогнозування властивостей кристалів CdTe при проведенні відпалу.

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

Робота спонсорується проектом НАТО «Наука заради миру» NATO.NUKR.SFPP 984536 і виконується в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

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

- [1] J.D. Bryan, D.R. Gamelin, Progress in Inorganic Chemistry, 54, 47 (2005).
- [2] С.А. Медведев, Физика и химия соединений АП BVI, (Мир, М., 1970).
- [3] A.G. Lehmann, M. Bionducci, F. Bu, Journal of Non-Crystalline Solids 232-234, 421 (1998).
- [4] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. (Іван Федоров, К., 2000).
- [5] D.A. Barlow, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74, 406 (2013).
- [6] C. Mehta, J.M. Abbas, G.S.S. Saini, S.K. Tripathi, Chalcogenide Letters 4(11), 133 (2007).
- [7] L. Zuala, R. Madaka, P. Agarwal, Conference Papers in Energy.V, Article ID 257359, 4 pages (2013).
- [8] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений АIV BVI, (Наука. М., 1987).
- [9] A. Abd - El Mongy, Egypt. J. Sol., 27 (1), 111 (2004).
- [10] А.Н. Георгобиани, М.К Шейкман. Физика соединений АПBVI (Наука, М. 1986).
- [11] N.N. Kolesnikova, V.V. Kveder, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, B.A. Gnesin, R.B. James, Journal of Crystal Growth 285, 339 (2005).
- [12] W. Biernack, U. Scherz, Ch. Schrepel, Physical Review B 56 (8) (1997).
- [13] V.P. Vasil'ev, Inorganic Materials 43 (2), 115 (2007).
- [14] В.И. Медведев. Введение в производство полупроводниковых материалов (Наука, М., 1979).
- [15] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 187 (2004).
- [16] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turkish Journ. of Physics 38, 125 (2014).
- [17] T.O. Parashchuk, N.D. Freik, P.M. Fochuk, Physics and Materials Chemistry 2 (1), 14 (2014).
- [18] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon, Физика и техника полупроводников 39 (2) (2005).
- [19] Y. Matfaing, Cryst. Growth., 4, 317 (1981).
- [20] K.J. Bachmann, F.S.L. Hsu, F.A. Thiel, H.M. Kasper, Journal of Electronic Materials 6 (4) (1977).

- [21] Å. Olin, B. Noläng, E.G. Osadchii, L.-O. Öhman, E. Rosén Chemical thermodynamics of Selenium. Chemical thermodynamics. Volume 7. Organization for Economic Co-Operation and Development, 2005.
- [22] S.-H. Wei and A. Zunger. Journal of Crystal Growth, 86 1, (1988)
- [23] Ye. Bilevych, A. Soshnikov, L. Darchuk, M. Apatskaya, Z. Tsybrii, M. Vuychik, A. Boka, F. Sizov, O. Boelling, B. Sulkio-Cleff, Journal of Crystal Growth 275, 1177 (2005).
- [24] M.R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 23, 1450 (1962).
- [25] K.-W. Benz, V. Babentsov, M. Fiederle, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 48/49, 189 (2004).
- [26] K.-W. Benz, V. Babentsov, M. Fiederle, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 48/49, 189 (2004).
- [27] H.Cui-E. Zeng Zhao-Yi, C. Yan, C. Xiang-Rong, C. Ling-Cang, Chinese Physics B, 17(10), 3867 (2008).
- [28] H.J. Hou, J.W. Yang, F. Hu, S.R. Zhang, S.X. Yang, Chalcogenide letters, 11, (3), 121, (2014).

T.O. Parashchuk

Temperature Dependences of Thermodynamic Parameters of CdSe and CdTe Crystals

*Department of Physics and Chemistry of Solid State,
Physical Chemical Institute
Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: taras-parashchuk@i.ua*

Based on the analysis of the crystal and electronic structure of CdX (X=Te, Se) crystals in the cubic phase cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid B3LYP functional the temperature dependence of formation energy ΔE , formation enthalpy ΔH , Gibbs free energy ΔG and entropy ΔS have been defined. In the work have been derived analytical expressions of temperature dependences of the presented thermodynamic parameters, which have been approximated by a quantum-chemical calculation data using mathematical package Maple 14.

For CdTe:

Gibbs potential: $\Delta G(T) = 0,3995 \cdot T + 246,24$;

Formation energy: $\Delta E(T) = 0,0608 \cdot T + 240,25$;

Enthalpy of formation: $\Delta H(T) = 0,0442 \cdot T + 240,25$;

Entropy: $\Delta S(T) = 43,743 \ln(T) - 101,28$.

For CdSe:

Gibbs potential: $\Delta G(T) = 0,7453 \cdot T + 76,174$;

Formation energy: $\Delta E(T) = 0,1697 \cdot T + 103,58$;

Enthalpy of formation: $\Delta H(T) = 0,153 \cdot T + 103,58$;

Entropy: $\Delta S(T) = 130,037 \ln(T) + 26,541$.

Keywords: DFT, model clusters calorimeter measuring the thermodynamic parameters.