

Б.П. Волочанська

## Термодинамічні параметри кристалів п्लомбум сульфїду у кубїчній фазї

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

На основі аналізу кристалїчної та електронної будови у роботі побудовано кластерні моделї кубїчної модифїкації п्लомбум сульфїду. За допомогою комп'ютерних розрахунків в рамках теорїї методу функціоналу густини (DFT) обчислено термодинамічні параметри кристалів та їх температурні залежності: енергію  $\Delta E$  та ентальпію  $\Delta H$ , вільну енергію Гїббса  $\Delta G$ , теплоємності при сталому тиску  $C_p$  та об'ємі  $C_v$ , ентропію  $\Delta S$ . 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 моделї, квантово-хімічні розрахунки, термодинамічні властивості, напівпровідникові IV-VI матеріали, сульфїд свинцю.

*Стаття постуила до редакції 07.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Вступ

Про унікальні властивості п्लомбум сульфїду 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 [1], багатоеліпсоїдальним характером їх енергетичного спектру ( $N=4$ ), низькими значеннями теплопровідності ґратки ( $\sim 2,092$  Дж/м·К) при порівняно високій рухливості носіїв ( $\sim 0,1$  м<sup>2</sup>/В с), великими значеннями діелектричної проникності, невеликими значеннями ширини забороненої зони (0,41 еВ [2]) [3] та позитивною залежністю її зміни від зміни температури [4], що безумовно є факторами, які сприяють ефективному використанню даного матеріалу у термоелектриці. Важливо зазначити, що величина ширини забороненої зони у п्लомбум сульфїді найвища серед сполук халькогенїдів п्लомбуму. Широкому промислому використанню цього матеріалу сприяє його дешевизна і наявність природної сполуки – мінералу геленїту. Вищих показників термоелектричної ефективності досягають при комбінації п्लомбум халькогенїдів у твердих розчинах.

На даний момент ця сполука використовується у термоелектриці, оптоелектронїці і приладах

спїнтронїки, особливо у довгохвильовому діапазонї, для виготовлення інфрачервоних діодних лазерів і термофотovoltaїчних перетворювачів енергїї [3]. 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 взагалї відсутні.

Для вирїшення такого роду завдань зручними і доволї точними підходами є моделювання термодинамічних властивостей кристалів з використанням розрахунків із перших принципів. Данї методи користуються популярністю на протязї майже чотирьох десятилїть і зарекомендували себе як такі, що дозволяють за допомогою порівняно незначних затрат машинного часу і мінімального набору вхідних даних отримувати достовірні відомості стосовно властивостей кристалїчних тїл та здійснювати їх теоретичну інтерпретацію.

Використання методів комп'ютерної квантової хїмії 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 [5] ентальпія утворення Н 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,  $H_{vib}^0$  – 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  $\Delta E$ .

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 А (Pb) і В (S), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T.

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

При обчисленні  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $C_V$  та  $C_p$  використовувалася наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення  $\Delta E$ . Спочатку розраховували енергію утворення  $\Delta E_A$  кластера А (рис. 1, А) згідно [5]:

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

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 [6]. Аналогічним чином були розраховані енергії утворення  $\Delta E_B$ ,  $\Delta E_C$  та  $\Delta E_D$  кластерів В, С 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 [7] 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 [1], [3] і [8] та експериментальні дані [9]. Теоретичний розрахунок теплоємності у [1] проводився прямим методом постійної сили (direct force-constant method). Розрахунки теплоємностей у [3] здійснювали за допомогою програми WIEN2K розробленої Vlaha. Ця програма використовує метод повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) на основі теорії функціоналу густини. Розрахунки у [8] проводились в рамках теорії функціоналу густини. Вимірювання молярної теплоємності у [9] 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 [10] 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 (PCGameSS), в якому розрахунки проводяться в рамках теорії функціоналу густини з використанням гібридного базисного набору B3LYP 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  $a=5,936 \text{ \AA}$  [10] для сполуки PbS, просторова група  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ . Таке положення атомів можна пояснити належністю халькогенідів плюмбуму 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 плюмбум 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 [11], [12].

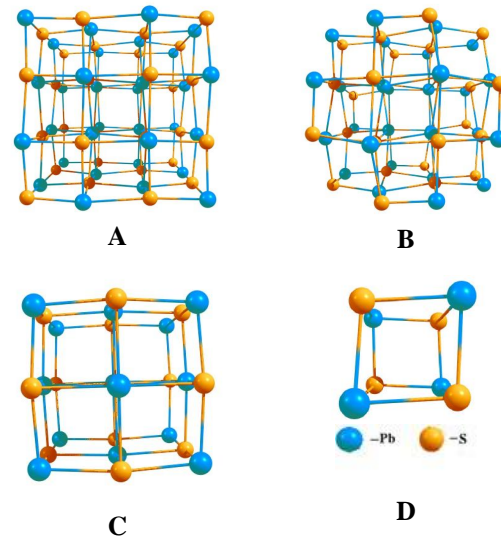
Перша з кластерних моделей (загальна формула  $Pb_{32}S_{32}$ , рис. 1, A) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Дана модель складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотирикоординованих і 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 – чотирикоординованих і 8 пар трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою  $Pb_4S_4$  (рис. 1, D)



**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.

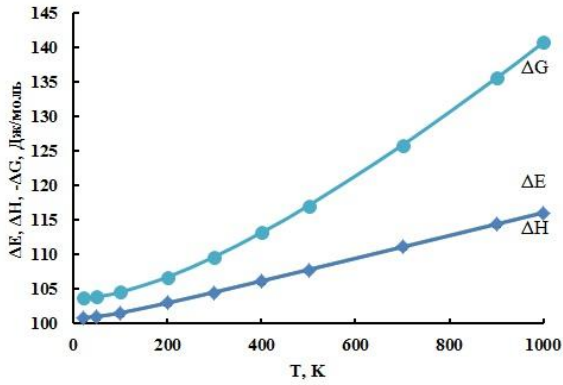
складений із 8 трикоординованих атомів.

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 (PCGameSS) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [13]. 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 параметрів для шестикоординованих атомів, з яких саме і складається кубічна структура NaCl.

## III. Результати і обговорення

На рис. 2-4 представлено зміну енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$  та теплоємностей при сталому об'ємі  $C_V$



**Рис. 2.** Температурна залежність енергії  $\Delta E$  та ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$  для кубічних кристалів PbS.

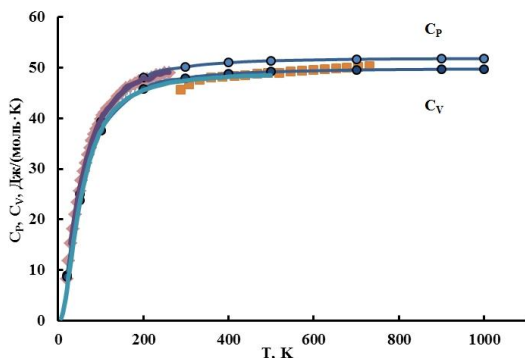
та сталому тиску  $C_p$  для кристалів PbS при температурі від 20 К до 1000 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

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

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

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

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



**Рис. 3.** Температурні залежності ізохорної  $C_v$  -  $\square$  та ізобарної  $C_p$  -  $\diamond$  теплоємностей та теоретичні розрахункові дані:  $\text{---}$  - [1] ( $T=(0-300)$  К) та  $\text{---}$  - [3], [8] ( $T=(0-500)$  К) і експериментальні значення  $C_p$ :  $\blacklozenge$  - [9],  $\blacksquare$  - [10]; для кубічних кристалів PbS.

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:

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

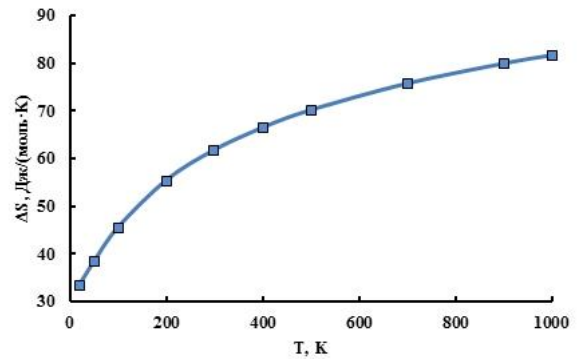
$$C_v = 41,315 + 13,910 \cdot 10^{-3} T - 0,1382 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (15)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі  $C_v$  та сталому тиску  $C_p$  при різних температурах відображено на рис. 3. Хорошим 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 п्लомбум селеніду авторами [14], що використовували програму розрахунку GAUSSIAN 03 та SBKJC базисний набір. Такі результати не суперечать експериментальним даним, наведеним у [2], а також даним структурної карти у [15], де серед сполук халькогенідів п्लомбуму PbS знаходиться на стороні кубічної структури поблизу границі між кубічною та орторомбічною модифікаціями.

Відхилення теоретично розрахованої рівноважної



**Рис. 4.** Температурна залежність ентропії  $\Delta S$  для кубічних кристалів PbS.

структури від значень, характерних ґратці типу кам'яної солі можна пояснити значним відхиленням ґраткового спектру від Дебайвського [16]. 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 [17].

## 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  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$ , 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.

*«Робота виконана за підтримки відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру»*

(NUKR, SEPP 984536)»

**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 АП ВІ. 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] Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой (Специальная литература Санкт-Петербург, 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] Д.М. Фреїк, Т.О. Парашчук, Б.П. Волочанська, *Фізика і хімія твердого тіла* 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. Gantefer, 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] Л.Є. Шелимова, *Неорганические материалы*, 24 (10), 1597 (1988).
- [17] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 75 (4), 1362 (1978).

B.P. Volochanska

## Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase

Vasyl Stefanik *Prekarpathian National University*  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [bvolochanska@i.ua](mailto: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  $\Delta E$  and  $\Delta H$  enthalpy, Gibbs free energy  $\Delta G$ , heat capacity at constant pressure  $C_p$  and volume  $C_v$ , entropy  $\Delta S$  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.