

Б.П. Найдич<sup>1</sup>, Р.С. Яворський<sup>1</sup>, Т.П. Цимбалюк<sup>1</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
e-mail: [bohdana.naidych@pnu.edu.ua](mailto:bohdana.naidych@pnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

## AB INITIO РОЗРАХУНКИ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-SnTe

Проведено *ab initio* розрахунки кристалічної структури та визначено термодинамічні параметри для сполук на основі PbTe із різним внеском Sn від 15 до 85 %. Спостерігається зменшення сталої кристалічної ґратки із збільшенням внеску Sn. Термодинамічні параметри демонструють закономірну зміну із температурою. Питома теплоємність для досліджених сполук підпорядковується законам Дебая та Дюлонга-Пті при відповідних температурах.

Ключові слова: DFT,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , твердий розчин, термодинамічні параметри, кристалічна структура.

B. Naidych, R. Yavorskyi, T. Tsymbalyuk, O. Matkivskyi, G. Mateik

## AB INITIO CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF PbTe-SnTe SOLID SOLUTIONS

Calculations of the equilibrium positions of atoms in clusters that had the dimensions of an elementary cell were made due to density functional theory. *Ab initio* calculations of the crystal structure were performed and thermodynamic parameters were determined for compounds based on PbTe with different Sn content from 15 to 85%. The modeling procedure consisted of replacing of Lead atoms by Tin atoms in proportion to the investigated composition in their positions in the crystal lattice. A decrease in the lattice constant with an increase in the contribution of Sn was observed. Thermodynamic parameters of clusters with equilibrium positions of atoms were calculated for each chemical composition. Approximating equations for the obtained curves were determined. Thermodynamic parameters show a regular change with temperature. The specific heat capacity for the investigated compounds obeys the Debye and Dulong–Petit laws at appropriate temperatures.

Keywords: DFT,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , solid solution, thermodynamic parameters, crystal structure.

**Постановка проблеми.** Напівпровідникові сполуки на основі елементів IV та VI груп є потенційно перспективними матеріалами для різноманітних застосувань у якості ПЧ-детекторів та джерел, термоелектричних перетворювачів, сонячних елементів, блоків пам'яті, спінтронних пристроїв та ін [1, 2]. До переваг таких матеріалів відносяться вузька заборонена зона, висока діелектрична проникність, радіаційна стійкість, висока рухливість носіїв та висока іонність зв'язку. Основні характеристики твердих розчинів сполук IV–VI (ширина забороненої зони, спектральна характеристика, параметр ґратки, термічний коефіцієнт розширення та інші) визначаються, зокрема, складом сполук.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сполука  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  – це регульований вузькозонний напівпровідник із відносно вищою робочою температурою порівняно з телуридом ртуті-кадмію, що робить його сприятливим кандидатом для комерційних застосувань, таких як інфрачервоні детектори, діодні лазери та термоелектричні пристрої [3, 4]. Особливість сполук  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  полягає у наявності топологічного фазового переходу від тривіального напівпровідника (PbTe) до топологічного кристалічного ізолятора (SnTe) [4]. Точка топологічного фазового переходу відповідає складу приблизно  $x \sim 0,35$ . Особливим є склад сплаву в інтервалі  $0,3 < x < 0,5$ , в якому енергетична заборонена зона практично дорівнює нулю [5]. При заміні Pb на Sn у сплаві PbTe різкий пік DOS у валентній зоні зменшується, тоді як пік у зоні провідності збільшується, і, нарешті, DOS сплаву SnTe демонструє різкий пік у зоні провідності [1, 4]. Кристалічна ґратка такого твердого розчину зберігає однофазну кристалічну структуру кам'яної солі  $Fm\bar{3}m$  [4], що характерна обом сполукам. Параметри решітки систематично зменшуються із збільшенням концентрації Sn відповідно до закону Vegarda, що вказує на те, що Sn дуже добре вбудовується в ґратку Pb [5, 6]. Кристалічна структура, визначена методом Рітвельда підтверджує, що атоми Pb і Sn займають октаедричні позиції в структурі типу NaCl. Оскільки електронні густини Sn і Te майже рівні, введення Sn в аніонну підґратку не повинно змінювати інтенсивності рентгенограм [6].

Важливим питанням при синтезі та практичному застосуванні матеріалів є точне знання меж стабільності складу залежності твердих розчинів від температури, а також залежності їх фізичних характеристик від складу. Крім того, матеріали, що містять свинець і олово, в електронних

пристроях знизять витрати на виробництво, оскільки вони є економічно ефективними, поширені в природі і відносно менш токсичні [7].

**Постановка завдань.** В роботі поставлено мету – провести розрахунки кристалічної структури та визначити термодинамічні параметри для сполук на основі PbTe із різним внеском Sn від 15 до 85 %.

**Викладення основного матеріалу.**

**Теоретична методика.** Модельні підходи у дослідженні властивостей кристалів дозволяють спростити процедуру вибору конфігурації та параметрів кінцевих приладових структур. Для дослідження кристалічної структури та пошуку оптимальних її параметрів поширеним підходом є використання теорії функціоналу густини. Кластер для розрахунку повинен максимально точно відтворювати реальний кристал. Вдалих вибір початкового набору молекулярних орбіталей та використання методу Хюккеля дозволяє успішно вирішити задачу знаходження рівноважних положень атомів у обраному кластері. Розподіл електронної густини визначають потенціал Хартрі і обмінний потенціал. Такий потенціал має вигляд:

$$\hat{V}(r) = \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_{el} + \hat{V}_{ec}(r), \quad (1)$$

де  $\hat{V}_{ext}(r)$  – зовнішній потенціал, що представляє кулонівську взаємодію між електронами і ядрами,  $\hat{V}_{el}$  – класична частина електростатичної взаємодії між електронами,  $\hat{V}_{ec}$  – обмінно-кореляційний потенціал, що містить усі багаточастинкові ефекти.

Для заданих координат атомів знаходять хвильове рівняння та аналізують розподіл електронної густини. Розрахунок стабільної геометричної структури завершується коли різниця енергій двох послідовних положень атомів менша попередньо заданої величини.

Для розрахунків термодинамічних властивостей кристалів використано обмежений метод Хартрі-Фока (RHF) з використанням псевдопотенціалу і базисів у параметризації Стівенса-Баша-Краусса-Джейсона-Кандарі (SBKJC) [8]. Визначення стаціонарних точок, що відповідають рівноважним положенням атомів, на поверхні потенціальної енергії здійснювали за допомогою квантово-хімічного пакету PC Gamess [9]. Частоти коливань атомів у стаціонарних точках розраховували з використанням гібридного валентного базисного набору Бекке [10] з кореляційною поправкою Лі-Янга-Парра (B3LYP) [11]. Об'ємну початкову структуру кластерів та визначення їх оптимізованих координат здійснювали з допомогою візуалізатора Chemcraft.

Процедура знаходження мінімальних значень енергії проводиться шляхом самоузгодження поля в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока. Величину енергії  $\Delta E_{SCF} = 10^{-4}$  еВ задавали в якості критерію збіжності в процедурі самоузгодження поля з використанням базисного набору валентних орбіталей SBKJC (Stevens–Basch–Krauss–Jasien–Cundari) [12] та градієнтного кореляційного трипараметризованого функціоналу B3LYP [11]. Доцільність вибраних функціоналів пояснено у роботах [13-15].

Базова сполука халькогенідів плумбуму кристалізується у кубічній структурі NaCl (структурний тип B1, просторова група  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ ). Для квантово-хімічних розрахунків використано п'ять моделей кластерів (рис. 1), що склалися із 27 атомів, в яких атоми плумбуму заміщувались атомами стануму у відповідних пропорціях. При виборі форми кластерів особливу увагу приділяли збереженню симетрії та електронейтральності обраної структури щоб уникнути надлишкового впливу поверхневих сил. Такий підхід добре зарекомендував себе для всіх халькогенідних сполук плумбуму як чистих, так і домішкових [2, 14, 16].

Першим етапом розрахунків було визначення кристалографічних параметрів кластера, який володіє мінімальною потенціальною енергією. Для цього проводився розрахунок самоузгодженого поля, оптимізації геометричних параметрів і наступного визначення стабільних положень атомів при мінімумі енергії. Надалі для отриманих кристалографічних положень проводився розрахунок частот коливань атомів [4].

**Результати та їх обговорення.** Розрахунки для твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0,15, 0,31, 0,54, 0,69, 0,85$ ) проводилися з використанням програмного коду PC Gamess. Атоми Sn заміщали атоми Pb у моделі елементарної комірки PbTe. Отримані дані добре узгоджуються з попередніми теоретичними розрахунками [17]. Структурна оптимізація за допомогою SBKJC показала, що кубічна симетрія зберігається у всіх випадках. Стала кристалічної ґратки при переході від PbTe до SnTe із поступовим збільшенням внеску стануму змінюється немонотонно зі зміною внеску стануму. Немонотонність при складах  $0,35 < x < 0,85$  (Таблиця 1) можна пояснити особливістю

такого твердого розчину та пов'язана з особливістю енергетичних зон у діапазоні складів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$   $0,3 < x < 0,5$ . Розраховані постійні ґратки для досліджуваних сполук відрізняються від передбачених згідно закону Vegarda не більше ніж на 2 %.

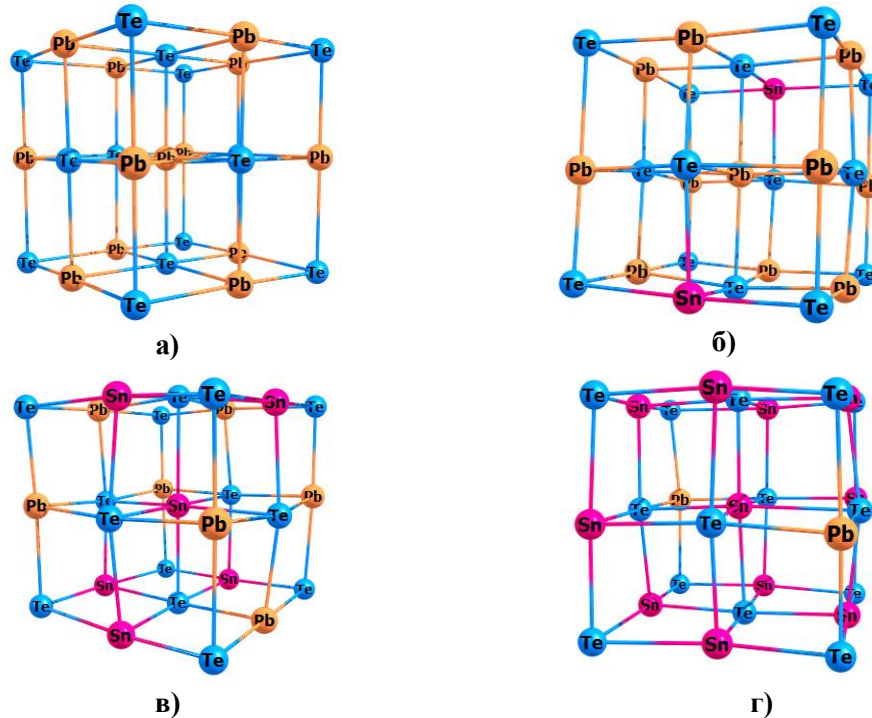


Рис. 1. Модель елементарної комірки PbTe (а) та моделі кластерів твердих розчинів PbTe-SnTe: Pb<sub>0,85</sub>Sn<sub>0,15</sub>Te (б), Pb<sub>0,56</sub>Sn<sub>0,54</sub>Te (в), Pb<sub>0,15</sub>Sn<sub>0,85</sub>Te (г)

Табл. 1

**Розрахункова залежність сталої ґратки від внеску стануму в сполуці Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te**

| x    | 0,15    | 0,31    | 0,54    | 0,69    | 0,85    |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a, Å | 6,34403 | 6,33622 | 6,42546 | 6,37091 | 6,38862 |

Температурні зміни енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$ , питомої теплоємності за сталого тиску  $C_p$  для сполук PbTe-SnTe в діапазоні температур від 20 К до 1000 К наведено на рис. 2. Поведінку зазначених термодинамічних параметрів (рис. 2) можна узагальнити апроксимуючи отримані температурні залежності відповідних величин в діапазоні  $T = (20-1000)$  К з використанням математичного пакету Maple 18. Отримані рівняння мають вигляд:

$$\Delta E(T) = a \cdot T + b, \quad \Delta S(T) = a \cdot \ln(T) - b, \quad \Delta G(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \quad (2)$$

Аналітичні вирази для температурних залежностей питомої теплоємності при сталому тиску і об'ємі, отримані із квантово-хімічних розрахунків, мають наступний вигляд:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^2 \cdot T^{-1/2}. \quad (3)$$

Графічні залежності для теплоємностей наведено на рис. 2в. Варто відзначити, що поведінка кривих відповідає теорії Дюлонга і Пті при кімнатних та вищих температурах та Дебая – у низькотемпературній області. Також порівняно експериментальні значення [3] і теоретичні розрахунки. Спостерігається добре відтворення експериментальних даних із розрахунковими значеннями.

Значення теоретично розрахованої рівноважної структури відрізняється від значень кристалічної ґратки, характерних для кам'яної солі, пояснюється значним відхиленням від спектра Дебая. Збереження кристалічної ґратки базової сполуки зумовлена іонністю компонент. Подібним чином впливає спін-орбітальна взаємодія, що порушує конгруентність поверхні Фермі. Такі величини у випадку халькогенідів свинцю володіють великими значеннями, що пояснює збереження базової кристалічної ґратки для цих сполук.

Температурні залежності енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$ , питомої теплоємності при сталому тиску  $C_p$  для потрібної сполуки Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te ( $x =$

0,15, 0,54, 0,85) у діапазоні температур (20–1000) К наведено на рис. 2. Аналітичні вирази (2)–(3) узагальнюють залежності термодинамічних параметрів від температури.

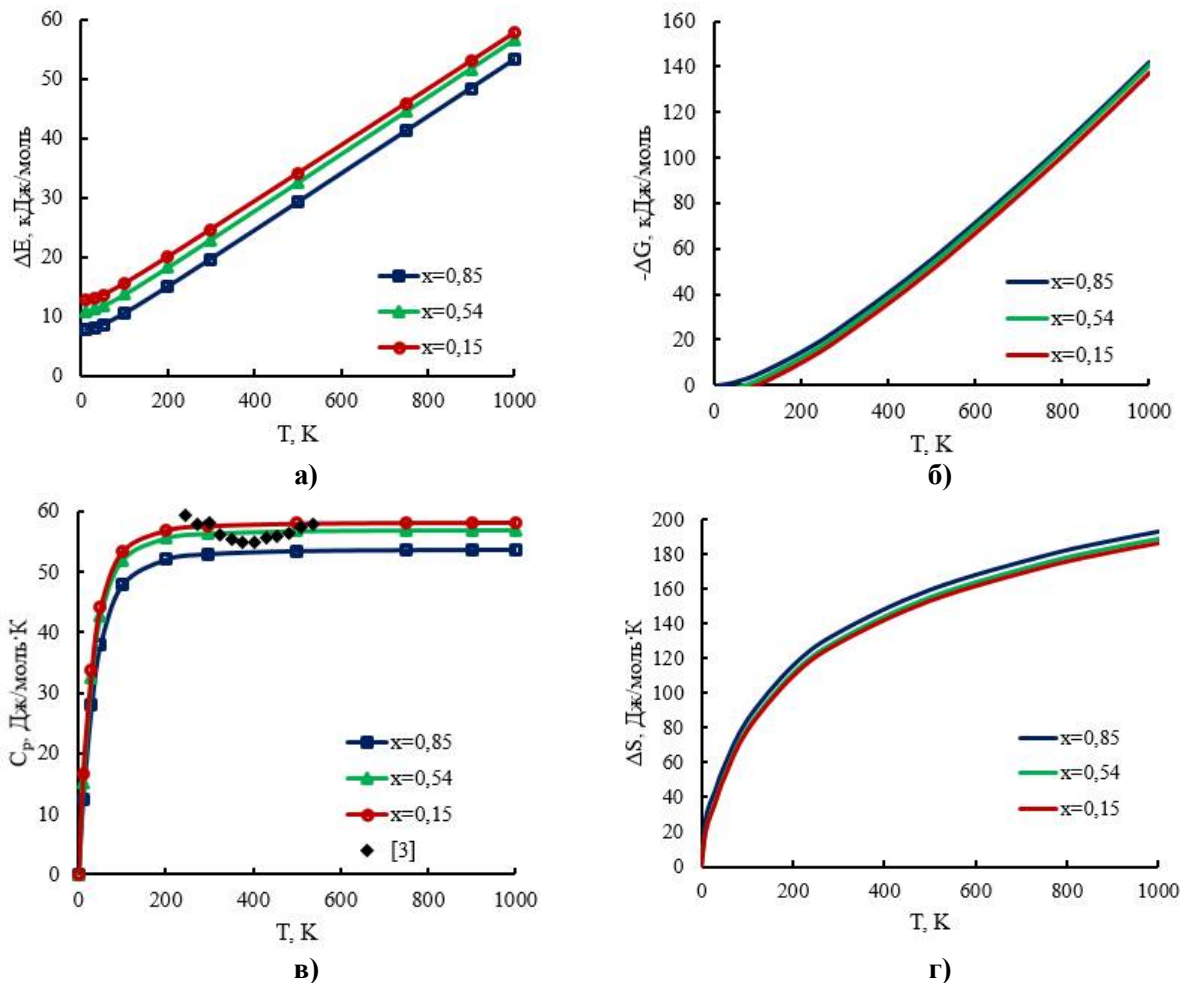


Рис. 2. Термодинамічні параметри твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0,15; 0,54; 0,85$ ): енергії утворення  $\Delta E$  (а), вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  (б), питомої теплоємності за сталого тиску  $C_p$  (в) та ентропії  $\Delta S$  (г).

Табл. 2.

Коефіцієнти апроксимації термодинамічних параметрів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$

| Термодинамічний параметр           | Коефіцієнт апроксимації |        |       |      |
|------------------------------------|-------------------------|--------|-------|------|
|                                    | $a_i$                   | $b_i$  | $c_i$ |      |
| Енергія $\Delta E^*$               | 0,047                   | 6,305  |       | 0,15 |
|                                    | 0,047                   | 9,422  |       | 0,54 |
|                                    | 0,046                   | 11,261 |       | 0,85 |
| Вільна енергія Гіббса $\Delta G^*$ | 7,563                   | 82,4   | 6     | 0,15 |
|                                    | 5,774                   | 83,6   | 6     | 0,54 |
|                                    | 2,642                   | 82     | 6     | 0,85 |
| Ентропія $\Delta S^{**}$           | 38,825                  | 89,512 |       | 0,15 |
|                                    | 39,377                  | 90,7   |       | 0,54 |
|                                    | 38,875                  | 82,292 |       | 0,85 |
| Теплоємність $C_p^{***}$           | 68,829                  | 5,468  | 1,698 | 0,15 |
|                                    | 67,633                  | 5,493  | 1,708 | 0,54 |
|                                    | 62,979                  | 3,957  | 1,668 | 0,85 |

\*  $[\Delta E], [\Delta H], [\Delta G], [a_i] = \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ,  $[b_i] = \text{kJ/mol}$ , \*\*  $[\Delta S], [b_i] = \text{J/mol} \cdot \text{K}^2$ ,

\*\*\*  $[a_i] = \text{J/mol}$ ,  $[b_i] = \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ,  $[c_i] = \text{J/mol} \cdot \text{K}^2$ .

**Висновки.** Запропоновано кластерні моделі та граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів, а також його фізико-хімічних властивостей на основі кристалічної та електронної структури кубічного  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $0,5 < x < 0,85$ ).

Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $0,5 < x < 0,85$ ): енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  і вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , а також молярної ізобарної теплоємності  $C_p$ . Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними [3].

#### Список використаних джерел:

1. Pandit A., Haleoot R., Hamad B. Structural, electronic and thermoelectric properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  alloys. *J. Electron. Mater.* 2020. Vol. 49, № 1. P. 586–592. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07715-4>
2. Naidych B.P., Kostyuk O.B. The Substitution Effects on Structural and Electronic Parameters of PbTe-Based Solid Solutions. *Phys. Chem. Solid State.* 2020. Vol.20, № 2. P. 254-259. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.254-259>
3. Rogacheva E., Nashchekina O., Nikolaenko A., Menshov Y. Heat capacity and microhardness of the topological crystalline insulator  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  near the band inversion composition. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 864, № 1. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/864/1/012042>
4. Kim G., Yun J.H., Rhyee J.S. Anomalous thermoelectric power and polaronic transport in the vicinity of topological phase transition of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . *Phys. Chem. Solid State.* 2019. Vol. 126. P. 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jpss.2018.10.022>
5. Łusakowski A., Bogusławski P., Story T. Alloy broadening of the transition to the nontrivial topological phase of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . *Phys. Rev. B.* 2018. Vol. 98, № 12. P. 125203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.125203>
6. Knura R., Parashchuk T., Yoshiasa A., Wojciechowski K.T. Origins of low lattice thermal conductivity of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  alloys for thermoelectric applications. *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, № 12. P. 4323–4334. <https://doi.org/10.1039/d0dt04206d>
7. Никируй Л.І., Замуруєва О.В., Яворський Р.С., Найдич Б.П., Яворський Я.С., Новосад О.В., Федосов С.А. *Наукові нотатки.* 2021. № 71. С. 202–209. <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2021.71.29>
8. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. Compact effective potentials and efficient shared exponent basis sets for the first and second row atoms. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. P. 6026–6034. <https://doi.org/10.1063/1.447604>
9. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
10. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 2. P. 1372–1377.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
12. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. Compact effective potentials and efficient shared exponent basis sets for the first and second row atoms. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, P. 6026. <https://doi.org/10.1063/1.447604>
13. Horichok I.V., Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Bardashevskaya D., Pylyponuk M.P. Thermodynamics of defect subsystem in zinc telluride crystals. *Mod. Phys. Lett. B.* 2016. Vol. 30, № 16. P. 1650172. <https://doi.org/10.1142/S0217984916501724>
14. Naidych B. Calculation of the Stability and Rebuilding of the Crystal Surface Within DFT-Calculations. *Phys. Chem. Solid State.* 2018. Vol. 19, № 3. P. 254–257. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.254-257>
15. Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic parameters of lead sulfide crystals in the cubic phase. *Chalcogenide Lett.* 2016. Vol. 13, № 6. P. 239. <http://hdl.handle.net/123456789/3027>
16. Tsybaliuk T., Naidych B., Kostyuk O., Yavorskyi Y., Nykyruy L., Yavorskyi R., Chernikova O., Wisz G., Glowa L. Surface Morphology and Growth Mechanisms of Pb-Cd-Te Thin Films. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP).* 2021. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568533>
17. Orihashi M., Noda Y., Chen L., Hirai T. Effect of Sn content on the electrical properties and thermal conductivity of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . *Mater. Trans., JIM.* 2000. Vol. 41, № 9. P. 1196–1201. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1196>