

TÍNH CHẤT ĐÀN HỒI VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA NANO TINH THỂ CADMI SELENIDE

Trần Thanh Thuận¹, Lâm Thị Bích Trân², Nguyễn Minh Hoa^{3*}

¹ Khoa vật lý, Trường Đại học Sư Phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

² Trường Cao Đẳng Sư Phạm Gia Lai, Gia Lai, Việt Nam

³ Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế, 06 Ngô Quyền, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Minh Hoa <nmhoa@huemed-univ.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 07-10-2022; Ngày chấp nhận đăng: 23-02-2023)

Tóm tắt. Các tính chất đàn hồi và nhiệt động lực học của nano tinh thể (NC) cadmi selenide (CdSe) có cấu trúc zincblend đã được nghiên cứu trên cơ sở tính toán nguyên tắc ban đầu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT). Các thông số cấu trúc tinh thể được tối ưu hoá phù hợp với giá trị từ kết quả thực nghiệm. Các hệ số đặc trưng cho tính chất cơ học được xác định thông qua các giá trị của ba hệ số đàn hồi độc lập C_{11} , C_{12} và C_{44} . Sự phụ thuộc của một số hệ số đặc trưng cho tính chất nhiệt động lực học như năng lượng tự do, entropy, entanpy và nhiệt dung vào nhiệt độ cũng được khảo sát và phân tích một cách chi tiết.

Từ khóa: nano tinh thể, CdSe, nhiệt động lực học, DFT, NC

Elastic and thermodynamic properties of zincblende CdSe nanocrystals

Tran Thanh Thuan¹, Lam Thi Bich Tran², Nguyen Minh Hoa^{3*}

¹ Department of Physics, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

² Gia Lai Junior College of Education, Gia Lai, Vietnam

³ Faculty of Fundamental Sciences, University of Medicine and Pharmacy, Hue University, 06 Ngô Quyền St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Minh Hoa <nmhoa@huemed-univ.edu.vn>

(Received: 07 October 2022; Accepted: 23 February 2023)

Abstract. The elastic and thermodynamic properties of zincblende CdSe nanocrystals have been investigated by using the *ab initio* calculations based on density functional theory (DFT). The types of CdSe structures were optimized from experimental parameter values. The mechanic characteristics were determined based on the computed values of independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} . The temperature dependence of a series of thermodynamic properties functions, such as free energy, entropy, enthalpy, and heat capacity, are calculated and analysed in detail.

Keywords: nanocrystal, CdSe, thermodynamic, DFT

1 Giới thiệu

Các nano tinh thể (NC) họ cadimi chalcogenide, như CdS, CdSe và CdTe, là đối tượng vật liệu đã và đang thu hút nhiều nhà khoa học lý thuyết và thực nghiệm quan tâm nghiên cứu. Các tính chất vật lý và hoá học có thể được điều khiển thông qua việc thay đổi kích thước, hình dạng và thành phần hoá học của chúng [1-3]. Các kết quả đã được ứng dụng thành công trên nhiều lĩnh vực công nghệ hiện đại như pin mặt trời, điốt phát quang [4, 5], hiện ảnh sinh học, khuếch đại ánh sáng, laser và cảm biến khí [6, 7]. Các vật liệu này có các mức liên kết cộng hoá trị khác nhau, liên kết ion và kim loại và chúng kết tinh với các cấu trúc tinh thể khác nhau (có thể là cấu trúc giả kẽm zinblende (ZB) hoặc wurtzite (WZ)) [8].

Trong số đó, NC CdSe là vật liệu nhiệt điện với hiệu suất khá tốt, được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng quang điện tử và các thiết bị lưu trữ năng lượng nhờ vào các tính chất vật lý độc đáo. Nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm trên các hệ vật liệu này đã được công bố. Về mặt thực nghiệm, các bài báo thường tập trung chủ yếu khảo sát các tính chất quang, điện và quang xúc tác [3, 5, 9].

Các tính toán lý thuyết dựa trên nguyên tắc *Ab initio* sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, như phương pháp gần đúng mật độ nội vùng (LDA), phương pháp sóng phẳng tăng cường tuyến (FP-LAPW), phương pháp gần đúng GW và phương pháp biến phân rời rạc (DVM), để nghiên cứu cấu trúc vùng, tính chất điện, quang, phonon và tính chất đàn hồi cho hệ CdSe cũng đã được công bố [10, 11]. Zhang và cs. đã khảo sát về cấu trúc vùng năng lượng điện tử và phonon của CdX (X = S, Se và Te) cấu trúc ZB, sử dụng LDA [10]. Nhiều công trình khác [12, 13] đưa ra kết quả nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng điện tử và tính chất quang học của các tinh thể CdS và CdSe cấu trúc wurtzite. Chandiramouli và cs. đưa ra kết

quả của nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng và tính chất cơ học của tinh thể CdSe ở áp suất cao [13]. Như vậy, có thể thấy được rằng các nghiên cứu tập trung phân tích nhiều về cấu trúc vùng, điện tử và phonon, các thông số quang học và tính chất nhiệt động học. Tuy nhiên, các nghiên cứu về đặc tính cơ học và nhiệt động lực học của hệ vật liệu NC CdSe cấu trúc ZB về cơ bản vẫn cần được khảo sát và nghiên cứu tường minh hơn. Những kết quả tính toán lý thuyết đã hỗ trợ nhiều cho việc dự đoán các tính chất vật liệu và góp phần làm rõ hơn các vấn đề chưa lý giải được từ các kết quả thực nghiệm. Các giá trị tính toán bằng nhiều phương pháp khác nhau có thể dẫn đến sự khác biệt rõ rệt.

Trong bài báo này, các tính chất đàn hồi, cơ học và nhiệt động học của NC CdSe có cấu trúc ZB đã được tính toán dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ sử dụng phương pháp gần đúng gradient suy rộng (GGA) cho thể tương quan trao đổi với phiếm hàm Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Việc tập trung khảo sát đặc tính đàn hồi và sự phụ thuộc vào nhiệt độ của năng lượng tự do, entropy và entanpy, đặc trưng cho tính chất nhiệt động lực học sẽ cung cấp bổ sung một số thông tin về các tính chất cơ bản của NC CdSe.

2 Phương pháp tính toán

Chúng tôi tập trung vào NC CdSe cấu trúc ZB thuộc nhóm không gian $F\bar{4}3m$. Chúng tôi tiến hành tính toán bằng phương pháp *Ab initio* dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT trong phép tính gần đúng gradient tổng quát (GGA) của PerdewBurke-Ernzerhof (PBE) [14] để tìm các cấu trúc ổn định và khảo sát các hệ số đàn hồi độc lập và nhiệt động học. Sóng phẳng được cố định bằng năng lượng cut off 380 eV và số k-point trong vùng Brillouin được chọn là $4 \times 4 \times 4$ sử dụng lưới Monkhorst-Pack [15]. Tiêu chí hội tụ về lực và ứng suất tác động lên nguyên tử tối đa có giá trị

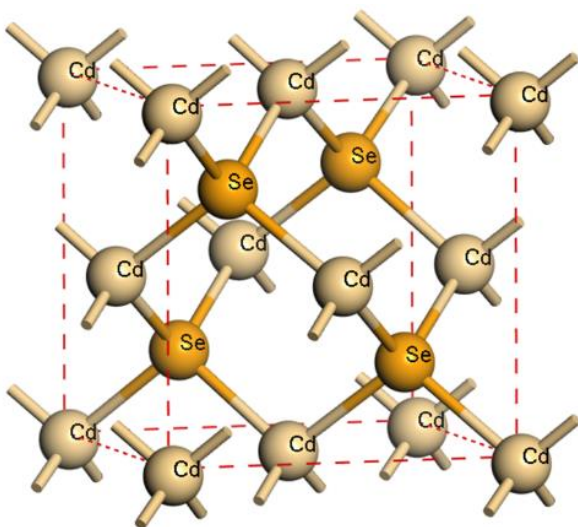
tương ứng nhỏ hơn 5×10^{-7} eV/Å và 0,1 GPa trong suốt quá trình tối ưu.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tính chất cơ học

Cấu trúc ZB của NC CdSe trong tinh thể lập phương tâm mặt với nhóm không gian $F\bar{4}3m$, tối ưu hoá với hằng số mạng là 6,052 Å và xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) [16] được minh họa trên Hình 1.

Các hệ số đàn hồi xác định rõ các đặc tính của vật liệu khi có ứng suất làm biến dạng và trở lại hình dạng ban đầu sau khi không chịu ứng suất. Do đó, việc khảo sát và tính toán các hệ số đàn hồi là rất cần thiết để hiểu rõ hơn về các liên kết hoá học giữa các nguyên tử liền kề, tính dị hướng của liên kết, độ ổn định của cấu trúc và độ bền cơ học của vật liệu. Trong tinh thể lập phương tồn tại ba hệ số đàn hồi độc lập đặc trưng, đó là C_{11} , C_{12} và C_{44} . Sự biến dạng (biến dạng áp dụng) dẫn đến sự thay đổi tổng năng lượng của tinh thể. Hệ số đàn hồi (C_{ij}) được xác định từ lý thuyết nhiễu loạn hàm mật độ [17] và kết quả tính toán ba hệ số đàn hồi độc lập của NC CdSe được trình bày ở Bảng 1.



Hình 1. Mạng tinh thể của NC CdSe với cấu trúc ZB

Bảng 1. Hệ số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} (GPa) của NC CdSe

NC CdSe	Hệ số đàn hồi (Gpa)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Tính toán	68,7	58,9	17,7
Tham khảo ^a [18]; ^b [12]	58,8 ^a ; 55,4 ^b	48,9 ^a ; 37,7 ^b	25,2 ^a ; 18,9 ^b

Giá trị của ba hệ số đàn hồi cho thấy cấu trúc này phù hợp với các tiêu chí ổn định cơ học. Các điều kiện ổn định cơ học của hệ số đàn hồi trong tinh thể lập phương phải thỏa mãn các điều kiện $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ và $C_{12} < B < C_{11}$. Các giá trị tính toán của chúng tôi cũng khá phù hợp với giá trị của một số nghiên cứu khác [12, 18].

Như đã biết thì độ cứng của bất kỳ vật liệu nào cũng được đánh giá thông qua mô đun khối và mô đun cắt của nó. Trong khi đó, tính dễ uốn (hoặc độ mềm) và độ giòn của vật liệu được ước tính qua giá trị của mô đun Young và hệ số tỷ lệ Poisson và Pugh. Do vậy, để đánh giá tính chất cơ học thì cần phải xác định giá trị của các mô đun này. Mô đun khối (B), mô đun cắt (G), mô đun Young (Y) và hệ số tỷ lệ Poisson (σ) để đánh giá độ cứng và độ bền của vật liệu cũng được tính toán từ hệ số đàn hồi bằng phương pháp gần đúng Voigt-Reuss-Hill (VRH) [19] theo các phương trình (1)–(5) và các giá trị tính toán được trình bày ở Bảng 2.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (1)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2)$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}; G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3)$$

$$Y = \frac{9GB}{3B + G} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{3B - 2G}{3B + G} \right) \quad (5)$$

trong đó B là mô đun khối và G là mô đun cắt; G_V và G_R là giá trị của mô đun Voigt và Reuss.

Bảng 2. Giá trị tính toán các giá trị của mô đun khối B (GPa), mô đun cắt G (GPa), mô đun Young Y (GPa) và hệ số tỷ lệ Pugh β và Poisson σ của NC CdSe

NC CdSe	B	G	Y	β	σ
Tính toán	62,1	12,8	35,3	4,85	0,405
Tham khảo ^a [18]; ^b [12]	52,2 ^a ; 45,2 ^b	13,3 ^a	36,8 ^a	3,92 ^a	0,383 ^a

Ngoài ra, việc dự đoán độ mềm và độ giòn của vật liệu được tiến hành thông qua hệ số tỷ lệ Pugh ($\beta = B/G$) là tỷ số giữa mô đun khối và mô đun cắt [20] của pha tinh thể. Nếu giá trị β lớn hơn 1,75 thì vật liệu sẽ có đặc tính dẻo và ngược lại sẽ có tính giòn. Kết quả tính toán hệ số này đối với NC CdSe là 4,85, có thể cho thấy các NC CdSe là vật liệu thể hiện đặc tính mềm hơn. Điều này cũng được chứng minh qua giá trị tính toán hệ số tỷ lệ Poisson bằng 0,405 ($>0,26$) đối với vật liệu dẻo với liên kết cơ bản của chúng là liên kết nội ion [21]. Với kết quả tính toán các giá trị của mô đun đàn hồi có thể thấy được rằng NC CdSe phù hợp cho các ứng dụng trong các thiết bị khoa học kỹ thuật.

3.3 Tính chất nhiệt động lực học

Tính chất nhiệt động lực học là một trong những thông số quan trọng của vật liệu để đánh giá khả năng kiểm soát nhiệt và dẫn nhiệt của vật liệu. Do đó, những tính toán các giá trị đặc trưng cho tính chất nhiệt động lực học của vật liệu như năng lượng dao động tự do Helmholtz (ΔF), entanpy (ΔH), nhiệt dung (C_V), entropy (S) và nhiệt độ Debye (\square) của NC CdSe là rất cần thiết. Sự phụ thuộc của các giá trị này vào nhiệt độ được tính toán bằng cách sử dụng hàm mật độ trạng thái phonon với phép gần đúng gradient tổng quát (GGA) và hàm dao động tử điều hòa gần đúng, như trong các phương trình ((6)–(9)) [22].

$$\Delta H(T) = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (6)$$

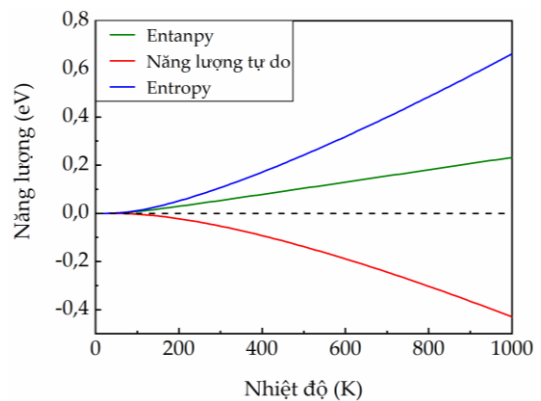
$$\Delta F(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (7)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right] g(\omega) d\omega \quad (8)$$

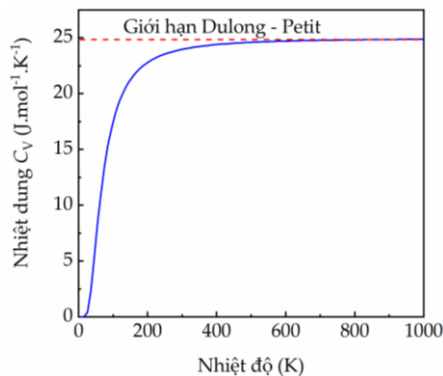
$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \operatorname{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (9)$$

trong đó n là số nguyên tử trên một ô đơn vị; N là số Avogadro; k_B là hằng số Boltzman; ω_{\max} là tần số phonon cắt (cut-off); ω là tần số phonon và $g(\omega)$ là mật độ trạng thái phonon chuẩn hoá. Các kết quả liên hệ giữa đại lượng nhiệt động và nhiệt độ trong khoảng từ 5 đến 1000 K được trình bày ở Hình 2.

Từ Hình 2, chúng tôi quan sát thấy rằng, entanpy và entropy tăng khi nhiệt độ tăng lên. Tốc độ tăng của entropy theo nhiệt độ cao hơn của entanpy và sự phụ thuộc vào nhiệt độ của entanpy gần như là tuyến tính. Trong khi đó, năng lượng tự do Helmholtz giảm khi nhiệt độ tăng. Xu hướng thay đổi của các thông số này là do sự chuyển động nhiệt không theo quy luật của các phân tử trở nên mạnh hơn và khoảng cách giữa các phân tử trở nên lớn hơn.



Hình 2. Xu hướng thay đổi theo nhiệt độ của năng lượng tự do, entanpy và entropy của các NC CdSe



Hình 3. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt dung của các NC CdSe

Ngoài ra, sự biến thiên của nhiệt dung theo nhiệt độ được trình bày trên Hình 3. Kết quả cho thấy nhiệt dung tăng nhanh ở nhiệt độ dưới 200 K, phù hợp với quy luật Debye. Sau đó sự tăng lên chậm lại và gần như không đổi ở nhiệt độ cao, tuân theo định luật Dulong-Petit. Đây là trạng thái mà năng lượng nhiệt ở nhiệt độ cao kích thích tất cả các mode phonon [23].

4 Kết luận

Tóm lại, các tính chất đàn hồi và nhiệt động lực học của NC CdSe cấu trúc ZB được tối ưu hoá với các thông số từ dữ liệu thực nghiệm đã được khảo sát và tính toán. Các kết quả tính toán được tiếp cận bằng cách sử dụng phương pháp nguyên lý *Ab initio* dựa trên lý thuyết DFT trong phép gần đúng LDA của PBE. Kết quả cho thấy rằng giá trị của ba hệ số đàn hồi C_{ij} của NC CdSe thỏa mãn các tiêu chí của độ ổn định cơ học Born. Đặc trưng cơ học được thể hiện qua các giá trị của mô đun đàn hồi cũng khá phù hợp với một số kết quả tính toán và thực nghiệm đã được công bố gần đây. Mô đun Y có giá trị 35,3 Gpa, hệ số tỷ lệ $\beta = 4,85$ và $\sigma = 0,405$, chứng tỏ rằng vật liệu NC CdSe thể hiện đặc tính vật liệu dễ uốn và dẻo. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của các đại lượng đặc trưng cho tính chất nhiệt động lực học cũng được phân tích. Năng lượng tự do có xu hướng giảm và có giá trị âm khi nhiệt độ tăng dần, trong khi đó entanpy và entropy tăng lên. Nhiệt dung tăng

nhanh ở nhiệt độ dưới 200 K và sau đó gần như không đổi ở nhiệt độ cao hơn phù hợp với mô hình Debye và Dulong-Petit. Ngoài các tính chất quang điện nổi trội của NC CdSe đã được khảo sát, các kết quả nghiên cứu tính chất đàn hồi, cơ học và nhiệt động lực học cũng bổ sung thêm các tính chất thú vị của vật liệu này có thể có những đặc trưng phù hợp cho việc phát triển ứng dụng trong các thiết bị công nghệ hiện đại.

Tài liệu tham khảo

1. Yu J, Chen R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat*. 2020;2(5):905-27.
2. Handique KC, Siboh D, Nanung Y, Barman B, Kalita PK, Roknuzzaman M, et al. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies. *J Am Chem Soc*. 2019;6(3):25517-24.
3. Wang B, Liu L, Zhang Y, Deng Y, Dong A. A novel strategy for boosting the photoluminescence quantum efficiency of CdSe nanocrystals at room temperature. *Chinese Chem Lett*. 2020;31(1):295-8.
4. Mezrag F, Bouarissaa N. Pseudopotential study of CdTe quantum dots: Electronic and optical properties. *Mater Res*. 2019;22(3).
5. He X, Li C, Wu L, Hao X, Zhang J, Feng L, et al. First-principles investigation on the electronic structures of CdSe_xSi_{1-x} and simulation of CdTe solar cell with a CdSe_xSi_{1-x} window layer by SCAPS. *RSC Adv*. 2022;12(34):22188-96.
6. Rathee N, Jaggi N. Time controlled growth of CdSe QDs for applications in white light emitting diodes. *Vacuum*. 2019;169:108910.
7. Garrett MD, Dukes AD, McBride JR, Smith NJ, Pennycook SJ, Rosenthal SJ. Band edge recombination in CdSe, CdS and CdS_xSe_{1-x} alloy nanocrystals observed by ultrafast fluorescence upconversion: The effect of surface trap states. *J Phys Chem C*. 2008;112(33):12736-46.
8. Lahewil ASZ, Al-Douri Y, Hashim U, Ahmed NM. Structural, analysis and optical studies of cadmium sulfide nanostructured. *Procedia Eng*. 2013;53:217-24.
9. Handique KC, Siboh D, Nanung Y, Barman B, Kalita PK. Effect of temperature on the optical

- properties of chemically synthesized CdSe nanostructures. *Materials Today: Proceedings*. 2021;46:6312-7.
10. Guo L, Zhang S, Feng W, Hu G, Li W. A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X = S, Se, and Te). *J Alloys Compd*. 2013;579:583-93.
 11. Il'chuk GA, Petrus' RY, Kashuba AI, Semkiv IV, Zmiiov's'ka EO. Peculiarities of the Optical and Energy Properties of Thin CdSe Films. *Opt Spectrosc*. 2020;128(1):49-56.
 12. Ouendadji S, Ghemid S, Meradji H, Hassan FEH. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. *Comput Mater Sci*. 2011;50(4):1460-6.
 13. Farsinia F, Dehestani M, Molaei M. Investigation of structural stability, electronic properties of S-doped CdSe using ab initio calculations. *Structural Chemistry*. 2020;31(2):701-8.
 14. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*. 1996;77(18):3865-8.
 15. Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*. 1976; 13(12):5188-92.
 16. Thi LA, Tan MM, Tung DH, Tam DQ, Hoa NM. Cadmium selenium nanocrystal: first-principles insight into the structural, electronic, and optical properties. *J Korean Phys Soc*. 2022;80(9):910-3.
 17. Benyettou S, Saib S, Bouarissa N. Elastic, lattice dynamical and thermal properties of zinc-blende CdSe_xTe_{1-x} ternary alloys. *Chem Phys*. 2015;457:147-51.
 18. Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci Y. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe. *Phys B Condens Matter*. 2006;373(1):124-30.
 19. Westbrook JH, Westbrook JH. Basic mechanical properties and lattice defects of intermetallic compounds. 2002;284
 20. Pugh SF. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. London, Edinburgh, Dublin Philos Mag J Sci. 1954;45(367):823-43.
 21. Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A*. 1952;65(5):349.
 22. Lee C, Gonze X. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ α-quartz and stishovite. *Phys Rev B*. 1995;51(13):8610-3.
 23. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Ann Phys*. 1912;344(14):789-839.