

УДК 538.945.7 + 544.015.4

**Володимир Чобанюк, Тарас Паращук, Роман Грицак**  
*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
м. Івано-Франківськ, Україна*

## **КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У КРИСТАЛАХ ЦИНК ХАЛЬКОГЕНІДІВ**

Цинк халькогеніди – перспективні матеріали для створення світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1]. Однак для практичного застосування ZnS, ZnSe, ZnTe необхідна достовірна інформація про кристалічну структуру матеріалів.

У роботі побудовано молекулярні моделі поліморфних модифікацій кристалів цинк халькогенідів. На підставі результатів ab initio квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури кластерів визначено температурні залежності енергії Гіббса сфалеритної та вюрцитної модифікацій напівпровідників, а також зроблено оцінку температури фазового переходу «сфалерит-вюрцит» для цинк халькогенідів.

Для визначення термодинамічних параметрів використано кластерний підхід [2]. Розрахунок проводили за допомогою пакету програм FireFly [3] в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС, який включає ефективний остовний потенціал.

Для розрахунку сфалериту були використані дві кластерні моделі цинк халькогенідів: кластери А і В. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу  $ZnC_2H_2X_4$ . Кластер В, загальна формула якого  $Zn_4C_6H_6X_{13}$ , містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані. Для насичення граничних зв'язків використовувались шість лігандів складу  $HCX_2$ .

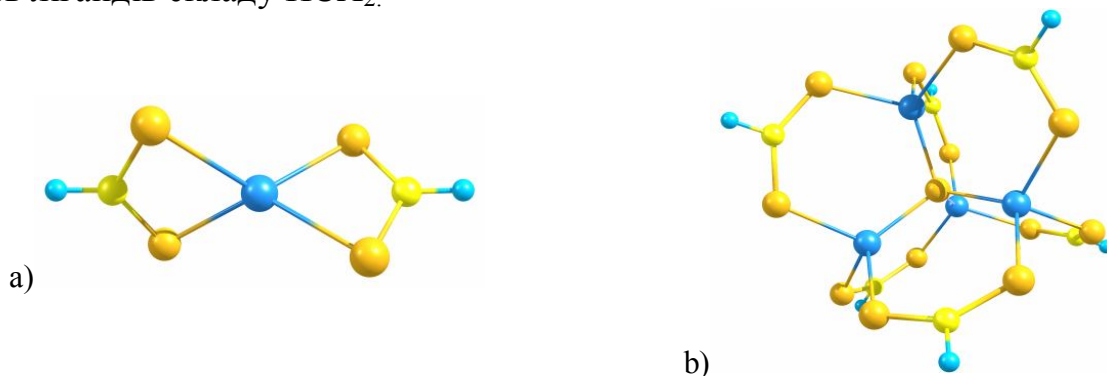


Рисунок 1 - Моделі кластерів А( $ZnC_2H_2X_4$ ) (а) і В ( $Zn_4C_6H_6X_{13}$ ) (b) для сфалеритної модифікації цинк халькогенідів.

Структура вюрциту досліджена за допомогою трьох моделей: С, D, E. Кластер С (загальна формула  $Zn_{15}X_{15}$ ) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термохімічних величин. Дана модель складається з 30 атомів і містить дві чотирикоординовані пари, вісім трикоординованих пар та п'ять двокоординованих пар атомів. Кластер D (з загальною формулою

$Zn_{11}Se_{11}$ ) складається з 22 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, шість трикоординованих і чотири двокоординовані пари атомів. Кластер Е вюрцитної модифікації (з загальною формулою  $Zn_{10}Se_{10}$ ) складається з 20 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, чотири трикоординованих і п'ять двокоординованих пар атомів.

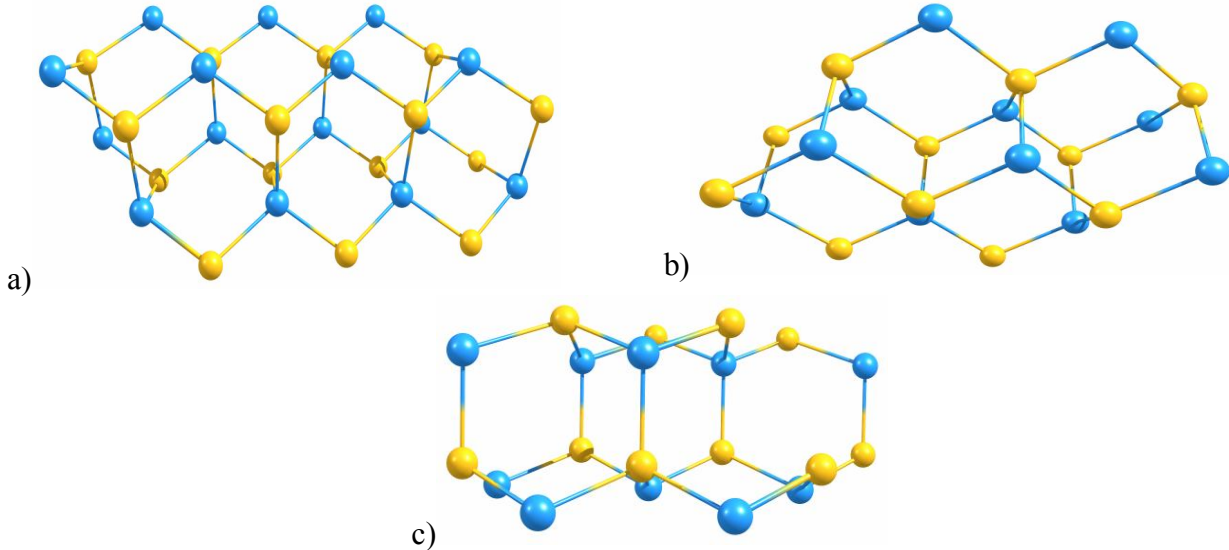


Рисунок 2 - Моделі кластерів С ( $Zn_{15}Se_{15}$ ) (a), D ( $Zn_{11}S_{11}$ ) (b), E ( $Zn_{10}Se_{10}$ ) (c) для вюрцитної модифікації цинк халькогенідів.

При обчисленні енергії Гіббса  $\Delta G_1$  утворення сфалеритної фази використовувалися два кластери. Спочатку розраховувалась енергія Гіббса кластера А, згідно [1]:

$$\Delta G = G - \sum E_{\ddot{a}\ddot{e}} + \sum \Delta H_{\dot{a}\dot{o}}, \quad (1)$$

де  $G$  - загальна енергія Гіббса системи;  $E_{\ddot{a}\ddot{e}}$  - електронна енергія атомів, що складають систему;  $\Delta H_{\dot{a}\dot{o}}$  - енергія атомізації атомів. Загальну та електронну енергію системи отримано з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів. Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера В. У випадку із сфалеритом, від величини  $\Delta G$  утворення кластера В віднімалась потрібна величина  $\Delta G$  утворення кластера А. Тобто від  $\Delta G$  кластера, що складається з фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась  $\Delta G$  трьох лігандів. Отримане значення енергії Гіббса  $\Delta G_1(T)$  можна віднести до кристала сфалериту [4].

Для розрахунку енергії Гіббса  $\Delta G_2$  кристала вюрциту спочатку розраховувалась енергія Гіббса кластерів С, D, E за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta G_4^* + 8\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_C \\ \Delta G_4^* + 6\Delta G_3^* + 4\Delta G_2^* = \Delta G_D \\ \Delta G_4^* + 4\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_E, \end{cases} \quad (2)$$

де коефіцієнти перед  $\Delta G_i^*$  відповідають кількості пар зв'язків із координаційним числом, що дорівнює індексу  $i = 2, 3, 4$  біля  $\Delta G_i^*$ ;  $\Delta G_C$ ,  $\Delta G_D$  і

$\Delta G_E$  – енергії Гіббса кластерів C, D, E відповідно. Тоді  $\Delta G_4^*$  – шукана величина енергії Гіббса для кристала при заданій температурі.

Система рівнянь (2) розв’язувалась аналітично за допомогою оберненої матриці з використанням формул Крамера. У результаті отримано наступне співвідношення для визначення енергії Гіббса вюрцитної модифікації кристалів цинк халькогенідів:

$$\Delta G_4^* = \frac{7\Delta G_C - 10\Delta G_D + \Delta G_E}{5} \quad (3)$$

Температурні залежності енергії Гіббса для сфалеритної і вюрцитної модифікацій цинк халькогенідів  $\Delta G_1(T)$ ,  $\Delta G_2(T)$  представлені на рис. 3. Їх аналітичні вирази для кожної сполуки відповідно, мають вигляд:

- для цинк сульфід:  $\Delta G_1(T) = 0,3736T + 108,68$ ,  $\Delta G_2(T) = -1,1384T + 2307,1$ ;

- для цинк селенід:  $\Delta G_1(T) = 0,3786T + 434,41$ ,  $\Delta G_2(T) = -0,344T + 1466$ ;

- для цинк телурид:  $\Delta G_1(T) = 0,3613T + 360,75$ ;  $\Delta G_2(T) = -1,21T + 2531,5$ .

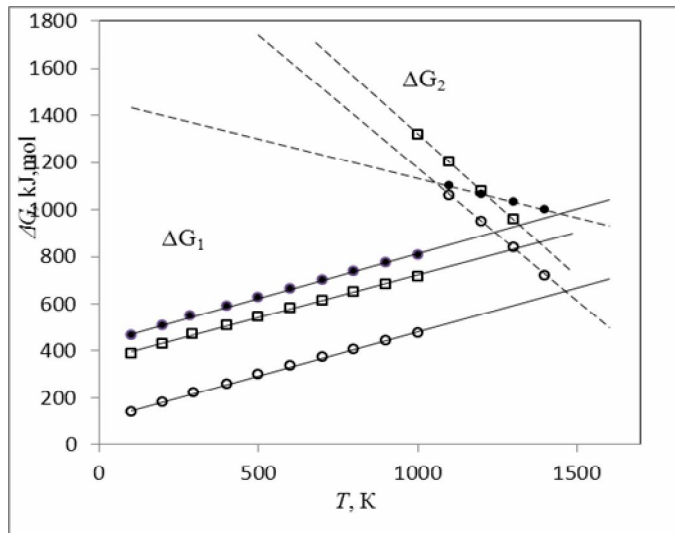


Рисунок 3 - Температурні залежності енергії Гіббса для сфалеритної (суцільні лінії)  $\Delta G_1$  і вюрцитної (штрихові лінії) модифікацій цинк халькогенідів.

Із хімічної термодинаміки відомо, що при переході речовини із однієї фази в іншу, в тому числі при поліморфних фазових переходах, реакція буде відбуватися до тих пір, поки ентропії однієї і другої фаз стануть однаковими. Тобто, взявши до уваги співвідношення  $S = -\Delta G / \Delta T$  стає очевидним, що рівність величини  $\Delta G$  для сфалериту і вюрциту при тій же температурі визначає температуру фазового переходу  $T_K$  між даними модифікаціями. У нашому

випадку, точка перетину залежностей  $\Delta G_1(T)$  і  $\Delta G_2(T)$  буде відповідати температурі фазового переходу від сфалериту до вюрциту, яка для ZnS згідно отриманих нами даних становить  $T_K=1454$  К, для ZnSe –  $T_K=1427$  К, для ZnTe –  $T_K=1382$  К.

- [1]. Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Г.Я. Бабушак та ін. ФХТТ 7, 701(2006).
- [2]. В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский, *Квантовая химия твёрдого тела* (Наука, Москва, 1984).
- [3]. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [4]. J. Breidung, W. Thieland, A. Komornicki, Phys. Lett **153**, 76 (1988).