ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 346-350

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 346-350

УДК 538.945.7 + 544.015.4

ISSN 1729-4428

А.Г. Гребенюк[1], Т.О. Паращук[2], В.М. Чобанюк[2], Д.М. Фреїк[2]

Ab initio розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень цинк телуриду

[1] Інститут хімії поверхні ім О.О.Чуйка НАН України. вул. Генерала Наумова, 17. 03164 Київ, Україна
[2] Фізико-хімічний інститут, кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Побудовано молекулярні моделі поліморфних модифікацій цинк телуриду. На підставі результатів квантовохімічних розрахунків просторової будови та властивостей наноструктур визначено ентальпії утворення сфалеритної та вюрцитної модифікацій напівпровідника та зроблено оцінку температури їх фазового переходу.

Ключові слова: цинк телурид, сфалерит, вюрцит, квантова хімія, комп'ютерне моделювання.

Стаття поступила до редакції 11.02.2012; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Напівпровідники типу A^2B^6 мають широке використання. На їх основі виготовляють світлодіоди і лазери, які працюють у області ближнього інфрачервоного і видимого діапазону, оптичні фільтри, сонячні елементи і датчики X- і γ-випромінювання, електрооптичні сенсори з високою чутливістю для когерентного детектування в області частот вище 30 ТГц [1]. Для дослідження кристалів A^2B^6, через ефекти самокомпенсації і неконтрольованого впливу дефектів на кристалічну структуру, складно отримати низькоомні зразки p- і n-типу провідності. ZnTe – перспективний бар'єрний матеріал для створення низькорозмірних структур різного роду (квантових точок, квантових ям, надґраток) [2].

Моделювання властивостей кристалів – складова частина загальної стратегії досліджень, роль якої стає усе більш активною у зв'язку із успіхами розвитку теоретичних уявлень про будову речовин і досягненнями сучасних комп'ютерних технологій. Найважливішим та найбільш послідовним методом моделювання є *ab initio* розрахунки [1].

Використання квантово-хімічних методів для побудови структурних моделей кристалів істотно підвищує інформативність одержуваних результатів. Досвід їх практичного застосування свідчить, що найбільш плідним є кластерне наближення, яке передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [1],[3],[4].

Метою роботи є визначення характеристик структурного фазового переходу типу сфалерит-вюрцит, а також ентальпій утворення даних модифікацій напівпровідника, з використанням методів квантової хімії.

I. Основні фізико-хімічні властивості

Для ZnTe характерне існування трьох поліморфних модифікацій: до (8,9-9,5) ГПа – кубічної (сфалерит F43m), вище (8,9-9,5) ГПа – тригональної (кіновар $P3_121$) і вище (11,5-13) ГПа – орторомбічної (вюрцит Cmcm) [5]. Однак, структура кіновару в ZnTe зберігає координаційне число z=4, так як у початковій кубічній фазі [5], тому актуальним є визначення характеристик фазового переходу сфалерит-вюрцит. Параметр ґратки кубічної модифікації ZnTe a=6,089 Å [8], відстань Zn-Te – 2,64 Å, Zn-Zn–4,32 Å [6]. Стала гратки залежить від температури наступним чином (0-450 Cº) [6]:

$$a = 6{,}1015 + 5{,}157\ 10^{-5}T + 8{,}2728\ 10^{-9}T^2. \quad (1)$$

Структура кіновару ZnTe при кімнатній температурі і тиску p=8,9 ГПа має параметри гратки: a=4,105 Å, c=9,397 Å [12]. Згідно ab-initio розрахунків, параметри орторомбічної вюрцитної модифікації ZnTe при кімнатній температурі і тиску p=15,7 ГПа складають: a=5,379Å, b=5,971Å, c=5,010Å [12].

Для цинк телуриду встановлено критичний тиск фазового переходу, який дорівнює (140-150) кбар. Тиск пари телуриду цинку в температурному

інтервалі (500-720) ºС розраховується за формулою [6]:

$$\lg P\ (\text{мм.рт.ст.}) = \frac{10627}{T} + 9{,}539\,. \qquad (2)$$

Цинк телурид виготовляється сплавленням компонентів у кварцових вакуумних ампулах (покритих всередині графітом) або синтезом із парової фази. Термодинамічні константи реакції при температурі 298 К: $\Delta H = -117{,}0\ \frac{\text{кДж}}{\text{Моль}}$, $\Delta G = -115{,}2\ \frac{\text{Дж}}{\text{Моль}\cdot\text{К}}$, $\Delta S = 77{,}82\ \frac{\text{Дж}}{\text{Моль}\cdot\text{К}}$ [13].

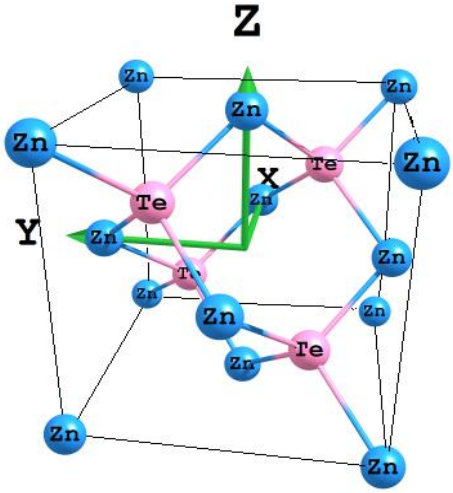

Рис. 1. Структура сфалеритної модифікації ZnTe.

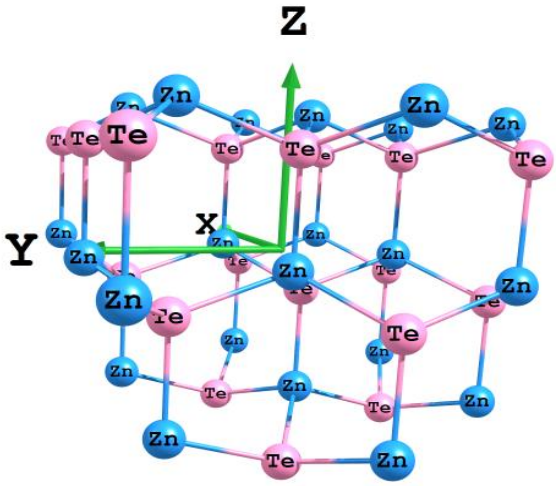

Рис. 2. Структура вюрцитної модифікації ZnTe.

Ширина забороненої зони ZnTe була визначена із результатів вимірювання температурної залежності електропровідності на високоомному матеріалі, отриманому шляхом легування Індієм [14]. Ця залежність має вигляд : $e^{\frac{\Delta E}{2kT}}$, де $\Delta E = 2{,}12$ еВ. Ширина забороненої зони, визначена оптичними методами при кімнатній температурі, складає $\Delta E = 2{,}06$ еВ [15].

II. Методика розрахунку

У роботі використано кластерний підхід для розрахунку термодинамічних параметрів. Зокрема, визначено ентальпії утворення, а також температуру фазового переходу для поліморфних модифікацій ZnTe: сфалериту та вюрциту. Розрахунок проводили в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJC[16], який включає ефективний остовний потенціал, з допомогою пакету програм FireFly [17]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Для розрахунку були використані п’ять кластерних моделей цинк телуриду: перші два кластери відносяться до сфалериту, третій, четвертий та п’ятий – до вюрциту. Кластер №1 включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2Te_4$ (рис. 3).

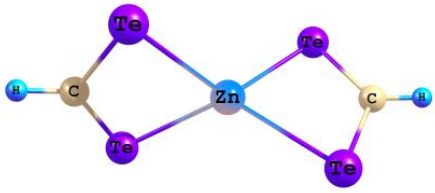

Рис. 3. Візуальне зображення кластера №1 ($ZnC_2H_2Te_4$).

Другий кластер, загальна формула якого $Zn_4C_6H_6Te_{13}$, містить атом Телуру, оточений чотирма атомами Цинку, що відповідає реальному розміщенню атомів у кристалі; всі ці атоми чотирикоординовані. Для насичення граничних зв’язків використовувались шість лігандів складу $HCTe_2$ (рис. 4).

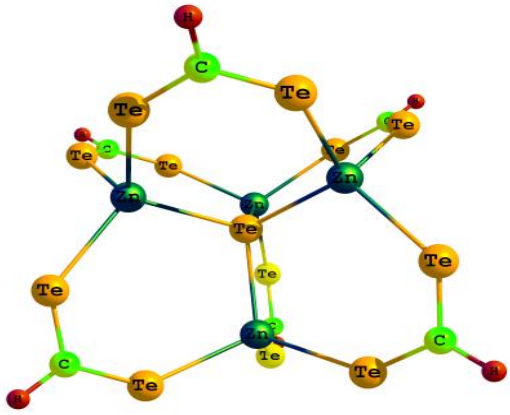

Рис.4. Візуальне зображення кластера № 2 ($Zn_4C_6H_6Te_{13}$).

Структура вюрциту досліджена за допомогою трьох моделей. Перша з них (загальна формула $Zn_{15}Te_{15}$, рис. 5) 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.

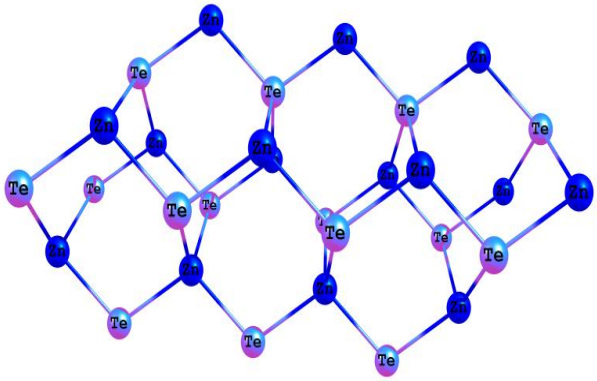

Рис.5. Візуальне зображення кластера №3 $Zn_{15}Te_{15}$.

Другий кластер (з загальною формулою $Zn_{11}Te_{11}$, рис. 6) складається з 22 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, шість трикоординованих і чотири двокоординовані пари атомів.

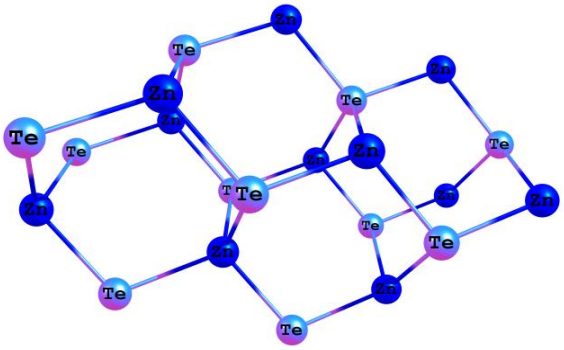

Рис.6. Візуальне зображення кластера №4 $Zn_{11}Te_{11}$.

Третій кластер вюрцитної модифікації (з загальною формулою $Zn_{11}Te_{11}$, рис. 7) складається з 20 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, чотири трикоординованих і п'ять двокоординованих пар атомів.

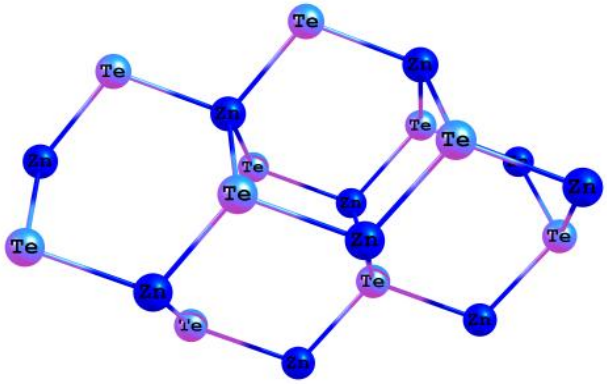

Рис.7. Візуальне зображення кластера №5 $Zn_{10}Te_{10}$.

III. Результати розрахунку та їх обговорення

У результаті розрахунку були отримані ентальпії утворення кристалу ZnTe для сфалеритної та вюрцитної модифікацій. При обчисленні ентальпій утворення використовувалися два кластери. Спочатку розраховувались ентальпія утворення кластера № 1 (рис. 3) за формулою:

$$\Delta H = T - \sum E_{ел} + \sum \Delta H_{ат}, \qquad (3)$$

де ΔH - ентальпія утворення; T - загальна енергія системи; $E_{ел}$ - електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); $\Delta H_{ат}$ - енергія атомізації атомів. Загальна енергія системи бралася з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів.

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера №2. Після цього від ентальпії утворення кластера №2 віднімалися потрійна величина ентальпії утворення кластера №1, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала сфалериту [4].

Для розрахунку ентальпії утворення вюрциту спочатку розраховувалась ентальпії утворення трьох кластерів за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta H_4^* + 8\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_3 \\ \Delta H_4^* + 6\Delta H_3^* + 4\Delta H_2^* = \Delta H_4 \\ \Delta H_4^* + 4\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_5, \end{cases} \qquad (2)$$

де коефіцієнт біля ΔH^* відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля ΔH^*. ΔH_1, ΔH_2 та ΔH_3 ентальпії третього, четвертого і п'ятого кластерів відповідно. Тоді ΔH_4^* – величина ентальпії утворення кристала.

Система рівнянь розв'язувалась аналітично за допомогою оберненої матриці з використанням формул Крамера. У результаті було отримане наступне значення для визначення ентальпії утворення вюрцитної модифікації кристалів цинк телуриду:

$$\Delta H_4^* = \frac{7\Delta H_3 - 10\Delta H_4 + \Delta H_5}{5}, \qquad (3)$$

Усі одержані дані, які порівняно з експериментальними, представлені у таблиці.

Таблиця

Експериментальні і розраховані ентальпії утворення ZnTe

Ентальпія утворення	**Сфалерит**			**Вюрцит**		
	Розр.	Експ. [6]	Пох., %	Розр.	Експ.	Пох., %
$\Delta H_{кр.}$, кДж/моль	104,2	119,2	12	101,6	-	-

Далі, на основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик сфалериту і вюрциту при різних температурах. Для видалення граничних умов були використані допоміжні кластери.

У випадку із сфалеритом від величини ΔG утворення більшого кластера віднімалась потрійна величина ΔG утворення меншого кластера. Тобто від ΔG кластера, що складається з фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ΔG трьох лігандів. Отримане значення енергії Гіббса можна віднести до кристала сфалериту.

Для розрахунку енергії Гіббса кристала вюрциту спочатку розраховувалась енергія Гіббса трьох кластерів за методикою, описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta G_4^* + 8\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_3 \\ \Delta G_4^* + 6\Delta G_3^* + 4\Delta G_2^* = \Delta G_4 \\ \Delta G_4^* + 4\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_5, \end{cases} \quad (4)$$

де число перед ΔG^* відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля ΔG^*. ΔG_3, ΔG_4 і ΔG_5 – енергії Гіббса третього, четвертого та п'ятого кластерів відповідно. Тоді ΔG_4^* – шукана величина енергії Гіббса для кристала.

Система рівнянь розв'язувалась аналогічно до системи (2). В результаті було отримане наступне значення для енергії Гіббса:

$$\Delta G_4^* = \frac{7\Delta G_3 - 10\Delta G_4 + \Delta G_5}{5}, \quad (5)$$

За цими даними побудовано графік залежності величини ΔG від температури для двох поліморфних модифікацій, де точка перетину відповідає температурі фазового переходу (рис.8). Визначена температура переходу від сфалериту до вюрциту для ZnTe становить 1109 ^{0}C

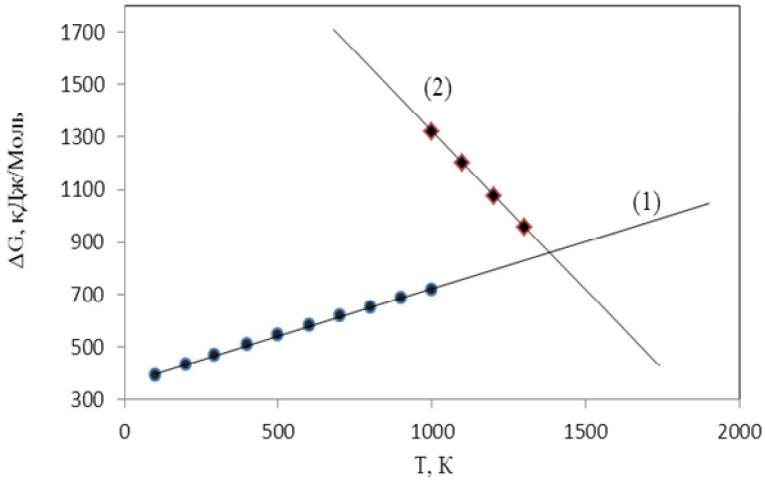

Рис. 8. Температурна залежність енергії Гіббса для сфалеритної (1) і вюрцитної (2) фаз ZnTe.

Висновки

1. Побудовано кластерні моделі сфалеритної та вюрцитної модифікацій цинк телуриду. Кластери сфалериту доповнювалися додатковими атомами Гідрогену та Карбону для насичення обірваних зв'язків поверхневих атомів.
2. Для визначення теоретичних результатів для сфалеритної фази запропоновано методику видалення граничних умов. Вюрцитна фаза досліджувалася за допомогою трьох кластерів, на основі аналізу яких складені системи рівнянь. При їх розв'язанні визначено термодинамічні параметри.
3. Визначено температуру фазового переходу сфалерит-вюрцит для ZnTe, яка складає 1109 ^{0}C і є прийнятною, виходячи із порівняння значень для напівпровідникових сполук ZnS – 1175^{0}C та ZnSe – 1145^{0}C [8].
4. Показано, що запропонований метод аналізу молекулярних моделей придатний для розрахунку ентальпії утворення кристала. Задовільна точність розрахунку обумовлена як вибором адекватної моделі, так і взаємною компенсацією систематичних похибок.

Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД МОНУ (№ реєстрації 0112U 00 3 69 93).

Гребенюк А.Г. **–** кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Паращук Т.О. **–** аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Фреїк Д.М. **–** заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Чобанюк В.М. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент, проректор.

[1]. В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский. *Квантовая химия твёрдого тела.* Наука, М. 304 с. (1984).
[2]. В.С. Багаев¶, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe // *ФТП,* **37**(3), сс. 299-303. (2003).
[3]. А.Г. Гребенюк. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук. // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки,* **18**, сс.25-33 (2000).
[4]. Г.М. Жидомиров, И.Д. Михейкин Кластерное приближение в квантово-химических исследования хемосорбции и поверхностных структур // *Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР),* **9, сс**. 153-161 (1984).
[5]. С.В. Овсянников, В.В. Щекников Термоэлектические свойства тригональной и орторомбической модификаций теллурида цинка // *Письма в ЖЭТФ,* **80**(1), сс. 41-44 (2004).
[6]. N. E. Christensen, O. B. Christensen. *Phys. Rev. B.*, **33,** pp. 39-47 (1986).
[7]. Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, В.С. Багаев¶, В.С. Кривобок. Морфология, двойникование и фотолюминесценция кристаллов ZnTe, выращенных методом химического синтеза компонентов из паровой фазы // *ФТП* , **40**(2), сс.153-159 (2006).
[8]. Н.Х. Абрикосов. *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства.* Наука, М. 205 с. (1970).
[9]. В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков Распространение неравновесных акустических фононов в высокочистом крупнозернистом ZnTe // *ФТП,* **45**(11) сс.1941-1945 (2003).
[10]. Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков¶, Ю.В. Коростелин, В.В. Зайцев. Распространение неравновесных фононов в монокристаллическом ZnTe // *ФТП,* **37**(5), сс. 539-542 (2003).
[11]. Данильченко С.М. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, М.М. Колесник, Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк // *Фізика і хімія твердого тіла,* **9**(2). сс. 343-349 (2008).
[12]. R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids.*, **56** (1995).
[13]. J. G. Fleming, D. A. Stevenson // *J. Electrochem. Soc.* **136**, pp. 863. (1989).
[14]. С.А. Медведев Физика и химия соединений AIIBVI. *Мир*, М. 624 с. (1970).
[15]. D.N Bose, S Bhunia. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties // *Bull. Mater. Sci.* **28(**7), pp. 647-650 (2005).
[16]. J. Breidung, W.Thiel, A.Komornicki // *Chem.Phys.Lett.* **153,** pp. 76-81 (1988).
[17]. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
[18]. T. Taguchi, S. Fujita, Y. Inuishi. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method // *Journ. of Crys. Growth.*, 45, pp. 204-213 (1978).

A.G. Grebenyuk [1], T.O. Parashchuk[2], V.M Chobanyuk[2], D.M. Freik[2]

Ab initio Calculations on the Thermodynamics Parameters of Zinc Telluride Phase Transitions

[1]Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences
17, General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine
[2] Physical-Chemical institute, Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Molecular models for zinc telluride polymorphs have been designed. Based on the results of quantum-chemical ab initio calculations of the spatial structure and properties of nanostructures, the formation enthalpies of sphalerite and wurtzite have been found. Phase transformations temperatures have been evaluated.

Key words: zinc telluride, sphalerite, wurtzite, quantum chemistry, computer simulation.