

Р.І. Запухляк¹, Т.О. Паращук¹, В.М. Чобанюк¹, Н.Д. Фреїк¹, П.М. Фочук²
**Термодинамічні властивості кристалів сфалериту ZnTe:
квантово-хімічний розрахунок (огляд)**

¹Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: taras-parashchuk@i.ua,
²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кубічного β -ZnTe побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Представлено методику врахування граничних умов для двох запропонованих кластерних моделей кубічної фази ZnTe. Наведені фазові діаграми рівноваги бінарної системи Zn-Te та ZnTe. На підставі результатів неемпіричних квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності енергії ΔE та ентальпії ΔH утворення, потенціалу Гіббса ΔG , теплоємностей при сталому тиску C_P та об'ємі C_V , ентропію ΔS . Комп'ютерні розрахунки термодинамічних параметрів проводили за допомогою пак теорії методу функціоналу густини DFT, з використанням гібридного валентного базисного набору V3LYP.

Також у роботі були одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14:

Ключові слова: кластерні моделі, квантова хімія, цинк телурид, термодинамічні параметри.

Стаття постуила до редакції 23.04.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

1. Елементи теорії квантово-хімічного розрахунку
 2. Загальна характеристика кластерних моделей
 3. Фізико-хімічні властивості цинк телуриду
 - 3.1. Кристалічна структура і властивості
 - 3.2. Фазова діаграма рівноваги Zn-Te та ZnTe
 4. Моделі кластерів для кристалів цинк телуриду кубічної фази
 5. Методика розрахунку термодинамічних параметрів
 6. Результати розрахунку термодинамічних параметрів та їх аналіз
- Висновки**

Вступ

Цинк телурид, як напівпровідниковий матеріал, вивчається більш інтенсивно, у зв'язку із поліморфними фазовими переходами і застосуванням в оптоелектронних приладах [1]. Зокрема, він може бути застосований у напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячних батареях і детекторах X- і γ -випромінювання, лазерах, приймачах інфрачервоного випромінювання [1],[2]. Завдяки стабільним властивостям при високих потужностях і температурах, напівпровідникові кристали, нанокристали і плівки ZnTe, як чисті, так і з вмістом домішок користуються високим технологічним інтересом.

Дослідження термодинамічних параметрів напівпровідників є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах,

отримання інформації про динаміку кристалічної решітки, у процесах взаємодії фононів один з одним та із дефектами. Однак, наявний в літературі експериментальний матеріал таких кристалів недостатній, а існуючі теорії розрахунку термодинамічних параметрів дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів. У зв'язку з цим комплексні дослідження температурних залежностей термодинамічних властивостей дозволили б отримати цінну інформацію про механізми теплових процесів у кристалах.

У роботі зроблено аналіз структури фізико-хімічних властивостей кристалів ZnTe і на основі квантово-хімічних підходів розраховано температурні залежності важливих термодинамічних

параметрів.

I. Елементи теорії квантово-хімічного розрахунку

Застосування квантово-хімічного кластерного підходу до моделювання електронної будови, хімічного зв'язку та термодинамічних характеристик у твердих тілах обумовлене багатьма факторами. Зокрема, такий підхід дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул у реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно, отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до існуючих термодинамічних даних у досліджуваних кристалах. З іншого боку, атомні кластери є складовими частинами нових наноструктурних матеріалів, що робить їх об'єктом інтенсивних досліджень з перспективою застосування у майбутніх нанотехнологіях.

Побудова поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) представляє найважливішу складову частину комп'ютерного дослідження, оскільки інформація, яка відкривається у детальній картині цих поверхонь для молекулярної системи, дійсно відповідає тим серйозним машинним затратам, що неминучі навіть із застосуванням потужної обчислювальної техніки.

Стійким молекулярним формам відповідають тільки ті геометричні конфігурації атомів, які належать областям мінімумів на ППЕ, тобто тим структурам, яким не властивий спонтанний розпад або ізомеризація і вони принципово доступні експериментальному спостереженню. Відповідно, теоретичний аналіз перетворень, в яких може брати участь та чи інша група сполук, повинен починатися з перевірки належності їхніх структур до областей мінімумів ППЕ. Для цього, у точці конфігураційного простору заданої структури, необхідно перевірити виконання наступного співвідношення [3]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0) \quad (1)$$

Тобто, перша похідна енергії по всіх координатах повинна дорівнювати нулю. Для того щоб повністю охарактеризувати природу таких екстремальних точок і визначити їх локалізацію на ППЕ системи, необхідно, також, мати дані про кривизну ППЕ у цих точках. Це досягається обчисленням других похідних енергії по всім координатам в області екстремумів. В загальному вигляді набір других похідних енергії утворює матрицю H, яку називають гессіаном:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Існують досить ефективні методи оптимізації молекулярної геометрії, які пов'язані з розрахунком градієнтів енергії. Загальна реалізація цих підходів включає розрахунок повного силового поля (повного набору силових констант) молекули і зв'язаних з ними частот молекулярних коливань. Розглянута теорія розрахунків представлена у програмі Firefly (PC Gamess), яка використовувалася нами для оптимізації геометрії та розрахунку термодинамічних параметрів.

При експериментальному дослідженні рівноважних станів, термохімії, кінетики реакцій оперують термодинамічними і активаційними параметрами – константами рівноваг і швидкостей, вільними енергіями рівноваг і активації, віднесеними до визначеної температури. Слід відзначити, що енергетичні величини, які були розраховані методами квантової хімії, навіть з врахуванням поправок на енергії нульових коливань, відносяться до температури 0 К. Перехід від градієнтів внутрішніх енергій до термодинамічних величин, тобто співставлення розрахункових і експериментальних даних, можливе лише при наявності структурних характеристик сполук реакції і їх коливальних спектрів, які можна розрахувати, знаючи вид функції ППЕ (1):

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}) \quad (3)$$

Використовуючи отримані дані, можна за допомогою відомих співвідношень статистичної механіки і термодинаміки отримати функції розподілу і розрахувати енергію і ентальпію утворення, ентропію, енергію Гіббса і теплоємність окремих молекул, іонів і кристалічних структур [5].

У наближенні жорсткої молекули (бар'єри внутрішнього обертання і ентропія інверсії значно перевищують kT) можна відзначити, нехтуючи ангармонічність коливань і деякими іншими ефектами, вклади окремих ступенів вільності поступального, обертального і коливального рухів у ентропію S і теплоємність. Інші термодинамічні потенціали визначаються на основі представлених.

$$S = S_{trans.} + S_{rot.} + S_{vib.} \quad (4)$$

$$C = C_{P(trans.)} + C_{P(rot.)} + C_{P(vib.)} \quad (5)$$

Вклади ентропії S поступальних ступенів вільності обчислюються без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T, P) і маси молекули m:

$$S_{\text{trans}} = \frac{5}{3} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln m + R \ln \left[(2\pi)^{\frac{3k^2}{2h^3}} \right] + \frac{5}{2} R - R \ln P$$

$$C_{P(\text{trans})} = \frac{5}{2} R \quad (7)$$

Обертальні вклади в ентропію і теплоємність рівні відповідно:

$$S_{\text{rot}} = R \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \ln \frac{2(k^3 I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} 2(2\pi)^{\frac{7}{2}}}{\sigma h^3} \right] \quad (8)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = \frac{3}{2} R \quad (9)$$

де σ - число симетрії; I_A, I_B, I_C - головні моменти інерції, які обчислюються згідно даних про між'ядерні відстані в мінімумі ПШЕ.

Вклади коливальних складових у ентропію та теплоємність для гармонічного наближення, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразом:

$$S_{\text{vibr}} = R \sum_i g_i \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right] + \frac{Rhc}{kT} \sum_i \frac{g_i \nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (10)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i \nu_i^2 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right]^2} \quad (11)$$

де ν_i, g_i - частота і ступінь виродження i -го колювання.

Розрахувавши вклади енергії нульових колювань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А і продуктів В, можна обчислити енергію Гіббса кристалу при будь-якій температурі Т.

$$\Delta G^T = H_A^T - H_B^T + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T \left(S_{\text{vibr}}^A - S_{\text{vibr}}^B + S_{\text{rot}}^A - S_{\text{rot}}^B + S_{\text{trans}}^A - S_{\text{trans}}^B \right) \quad (12)$$

Залежність теплоти реакції від температури визначається законом Кірхгофа:

$$\Delta H^T = \Delta H^{T_0} + \int_0^T (\Delta C_p) dT \quad (13)$$

Тобто, на основі коливальних спектрів можна обчислити один із термодинамічних потенціалів (теплоємність), а далі, із використанням класичних формул розрахувати інші термодинамічні параметри. Представлена ідеологія розрахунку з успіхом використовується у квантово-хімічних програмах розрахунку [4].

II. Загальна характеристика кластерних моделей

При розрахунку електронної структури кристалів широко використовуються різні квазімолекулярні

моделі. З використанням даних моделей отримують основні характеристики електронно-енергетичної структури та розподіл електронної густини в кристалі виходячи з його невеликого фрагмента – молекулярного кластера. Принципова можливість застосування квазімолекулярних моделей для кристалів зумовлена тим, що при розрахунку електронної структури як молекул, так і кристалів розглядають систему електронів і ядер, взаємодія яких між собою визначає її властивості [5].

На сучасному етапі розвитку квантової хімії використовують наступні молекулярні моделі: модель молекулярного кластера і модель квазімолекулярної розширеної елементарної комірки. Окремим випадком останнього є модель періодичного кластера. Всі ці моделі пов'язані з виділенням у кристалі фрагмента (квазімолекули) і розрахунком його електронної структури на основі методів, розроблених в теорії молекул; відмінність між ними полягає у способі опису граничних атомів молекулярного фрагменту. У кластерній моделі фрагмент або просто «виривають» з кристала і розглядають як ізольовану молекулу, або на лінії первинних зв'язків поміщають фіктивні атоми (псевдоатоми), прагнучи врахувати вплив найближчих сусідів граничних атомів кластера [6]. У двох інших (циклічних) моделях, вводячи циклічні граничні умови, домагаються «рівноправності» атомів в об'ємі квазімолекули і на її границі.

Молекулярні системи містять менше атомів, ніж реальні кристали. Тому застосування молекулярних моделей в теорії електронної структури твердих тіл має бути обумовлено фізичною суттю розглянутої задачі. Застосування квазімолекулярних моделей доцільне насамперед при дослідженні тих явищ в твердих тілах, які не піддаються опису в рамках зонної теорії. До таких явищ відносяться адсорбція і каталіз, пов'язані з процесами на поверхні кристалів, істотні для практичних застосувань ефектів у твердих тілах, зумовлені наявністю домішок або дефектів структури та ін [7]. У рамках квазімолекулярних моделей вдається описати багато локальних властивостей твердих тіл, таких як перерозподіл електронної густини навколо окремого атома, характер його взаємодії з найближчими сусідами. Ці властивості виявляються істотними для опису кристалів з фізично виділенням окремим атомом або групою атомів.

Вибір квазімолекули, що моделює кристал, виявляється досить складним завданням, вирішення якої неможливе у відриві від знань симетрії розглянутих систем [5]. Звичайно передбачається, що кластер, моделюючий кристал, повинен володіти точковою симетрією останнього. У відповідності з цим використовується наближення «сфер взаємодії»: в кристалі виділяються центральний атом та кілька навколишніх його координаційних сфер.

Один з найбільш спрощених кластерних підходів - модель простого молекулярного кластера. (МК) являє собою кластер без граничних умов і найбільше підходить для іонних кристалів [5]. Це обумовлено тим, що через малу величину складової ковалентного

зв'язку в таких кластерах необхідно нейтралізувати тільки граничні ефекти, викликані відмінностями електростатичного потенціалу всередині і на межі кластера, що зазвичай досягається за рахунок вибору форми і розмірів кластера. Ефекти на границях зведуться до мінімуму, якщо кластер вибрати незарядженим.

Вибір граничних умов, як правило, визначається системою, яка розраховується і поставленим завданням. Часто застосовується методика граничних атомів, якими насичуються обірвані зовнішні валентні зв'язки кластера [5]. Для цього зазвичай використовуються одновалентні атоми, що мають приблизно ту ж електронегативність, що і атоми кристала. Такий підхід з успіхом застосовувався, наприклад, у розрахунках молекулярних кластерів алмазу і графіту, в яких атоми водню замінювали відсутні атоми кристала. Отже, на користь молекулярного кластерного методу можна привести наступні доводи [7]:

- 1) задача розрахунку електронних станів нескінченного твердого тіла зводиться до квазімолекулярної задачі;
- 2) кластерні підходи легко моделюють дефектні центри твердих тіл і їх поверхні;
- 3) розглядаючи кластер як квазімолекулу, принципово можливо врахувати електростатичну взаємодію виділеного фрагмента (кластера) із залишком твердого тіла.

Необхідно також відзначити недоліки кластерних молекулярних моделей:

- 1) якщо не вжити додаткових заходів, то у виділеному кластері існують обірвані зв'язки (нескомпенсовані валентності), що створює нееквівалентність ідентичних атомів всередині і на межі кластера;
- 2) в енергетичному спектрі моделі через існування границі кластера виникають поверхневі стани, не властиві об'ємній фазі твердого тіла (ці стани локалізовані в забороненій зоні і не мають фізичного змісту);
- 3) при насиченні некомпенсованих валентностей необхідним числом електронів кластер виявляється сильно зарядженим, що призводить до спотворення розподілу електронної густини;
- 4) застосування кластерної моделі для досконалого кристала пов'язане з принциповими труднощами, зумовленими розходженням симетрії кристала і кластера. Кластер має симетрію більш низьку, ніж точкова симетрія кристала, що ускладнює використання даного підходу в задачах, в яких суттєве значення має симетрія виділеного центру і ближній порядок. У науковій літературі [5],[6],[7] розроблена квазімолекулярна модель орбітально-стехіометричного кластера, що є розвитком моделі кластера з граничними псевдоатомами. Основні положення теорії псевдомолекулярного орбітально-стехіометричного кластера зводяться до наступного [5]:

1. Якщо в кристалі атоми хоча б одного сорту утворюють хімічні зв'язки локалізованого характеру, то кластер вибирається так, щоб такі атоми були

граничними. У базисний набір атомних орбіталей (АО) кластера від граничних атомів (ГА) включаються тільки ті локальні орбіталі (ЛО), які спрямовані «всередину» кластера. Такий спосіб вибору ГА забезпечує квазінезалежність (принаймні, згідно ковалентної складової повної енергії) виділеного фрагмента від іншої частини системи.

2. Досліджуваний кластер повинен відображати стехіометрію кристала, тому не може бути вибраний довільно. Це означає, що атоми різного сорту повинні правильно співвідноситися між собою кількісно. Оскільки ГА беруть участь не всіма своїми АО, слід вважати, що стехіометрія кристала передається вірно, якщо має місце правильне співвідношення між всіма типами АО (або ЛО) різних сортів атомів. Таким шляхом отримуємо орбітально-стехіометричний кластер (ОСК).

3. Число електронів, що припадає на обраний ОСК, відповідає валентній оболонці псевдомолекули. Цим забезпечується електронейтральність кластера, що моделює об'єм кристала.

4. У зв'язку з тим, що в ОСК втрачається відмінність між «внутрішніми» і граничними атомами, МО ОСК відповідають одноелектронним станам модельованого кристала. Не виникає станів, обумовлених граничними ефектами. Рівні енергії МО відображають зонну структуру кристала навіть для порівняно невеликих за обсягом кластерів і наближаються до істинної структури одноелектронних рівнів кристала при збільшенні розмірів ОСК.

5. Запропонований спосіб псевдомолекулярного кластера дозволяє поряд з правильним урахуванням стехіометрії кристала передати його точкову симетрію. Зонна структура кристала передається тим краще, чим ближче симетрія виділеного кластера до симетрії кристала. У разі ОСК зберігається симетрія і геометрія виділеного центру і його оточення, що особливо важливо для задач, пов'язаних з різного роду дефектами в кристалах (вакансії, домішкові атоми та ін.).

6. Оптимальний розмір ОСК залежить від характеру розв'язуваної задачі, типу кристалічної решітки, швидкості збіжності рішення при використанні конкретних розрахункових методів.

7. Для знаходження МО, зарядового розподілу, енергетичних характеристик, для дослідження характеру хімічного зв'язку до ОСК можна застосувати ті ж розрахункові квантово-хімічні методи, які розвинені в теорії молекул [7]. Деяка специфіка в їх застосуванні пов'язана тільки з тим, що в базисний набір валентних АО можуть входити ЛО, що представляють собою різного типу гібридні атомні орбіталі.

Побудований таким чином псевдомолекулярний ОСК згідно орбітального складу ідентичний одній або кратному числу формульних одиниць. Елементарна комірка (E_k) модельованого кристала містить атоми різного сорту в тому ж кількісному співвідношенні, що і в формульній одиниці. Тому, завжди можна вибрати для ОСК орбітальний, електронний та остовний склад таким же чином, як у

реальному кристалі. Такий ОСК являє собою елементарну псевдокомірку (ЕПК), трансляційне повторення якої відтворює «орбітальну» структуру кристалічної решітки. Результати, представлені в роботі [7], показують, що метод ОСК в сукупності з підходящими квантово-хімічними методами може бути успішно застосований до вивчення електронної будови, енергетичних характеристик і інших властивостей кристалів і їх об'ємних і поверхневих дефектів. Найбільшою мірою модель ОСК придатна для ковалентних і іонно-ковалентних кристалів.

так званого «ідеального кластера». Вибір кластера для розрахунку є творчою задачею, яка повинна бути розв'язана по новому для конкретно поставленого завдання. Більше того, кластерні моделі можуть і повинні удосконалюватися.

III. Фізико-хімічні властивості цинк телуриду

3.1. Кристалічна структура і

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри цинк телуриду

Фізична величина	Значення	Література
Стала ґратки, Å	Модифікації:	[16]
	• кубічна a = 6,098;	[18]
	• тригональна a = 4,105, c = 9,397;	[18]
	• орторомбічна a = 5,379, b = 5,971, c = 5,010	[18]
Густина, $\frac{\text{ã}}{\text{ñì}^3}$	5,636	[19]
Твердість по шкалі Мооса	3,0	[19]
Різниця електронегативностей	0,7	[19]
Теплота сублимації телуриду, кДж/моль	131,6	[20]
Енергія дисоціації, кДж/моль	118	[20]
Рухливість електронів, $\frac{\text{ñì}^2}{\text{Å} \cdot \text{ñ}}$	340	[21]
Рухливість дірок, $\frac{\text{ñì}^2}{\text{Å} \cdot \text{ñ}}$	300	[21]
Діелектрична проникність	18,6	[21]
Теплопровідність, $\frac{\text{êàë}}{\text{ñì} \cdot \text{ñ} \cdot \text{È}}$	$34 \cdot 10^{-3}$	[21]
Ширина забороненої зони, eV (T=293 K)	2,12	[21]
	2,06	[23]
Магнітна сприйнятливість	$1,98 \cdot 10^{-6}$	[24]
Ефективна маса	0,6m	[21]
Коефіцієнти п'езоопору	M ₁₁ =12,6, M ₁₂ = 4,24, M ₄₄ =32	[21]

Виходячи із вище сказаного слідує, що не існує

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 P3₁21) і вище 11,5 - 13 ГПа – орторомбічної (Cmcm) [15]. Однак, структура кіноварі в ZnTe зберігає координаційне число $z = 4$, так як у початковій кубічній фазі, на відміну від деяких інших напівпровідників A^2B^6 [15]. Параметр ґратки кубічної модифікації ZnTe $a = 6,098 \text{ \AA}$ [16], відстань Zn-Te – 2,64 Å, Zn-Zn–4,32 Å [17]. Стала ґратки залежить від температури наступним чином (0 - 450 С°):

$$a = 6,1015 + 5,157 \cdot 10^{-5}T + 8,2728 \cdot 10^{-9}T^2$$

Структура кіноварі ZnTe при кімнатній температурі і тиску $p = 8,9 \text{ ГПа}$ має параметри ґратки: $a = 4,105 \text{ \AA}$, $c = 9,397 \text{ \AA}$ [18]. Згідно ab-initio розрахунків, параметри орторомбічної вюрцитної

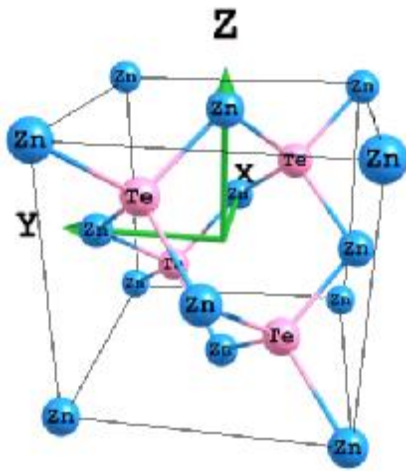


Рис. 1. Структура сфалеритної модифікації кристалів β -ZnTe [19].

модифікації ZnTe при кімнатній температурі і тиску $p = 15,7 \text{ ГПа}$ складають: $a = 5,379 \text{ \AA}$, $b = 5,971 \text{ \AA}$, $c = 5,010 \text{ \AA}$ [18].

Густина цинк телуриду складає – $5,636 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$;

твердість по шкалі Мооса – 3,0; різниця електронегативностей дорівнює 0,7 [19]. Для цинк телуриду встановлено критичний тиск фазового переходу, який дорівнює 140-150 кбар. Тиск пари телуриду цинку в температурному інтервалі 500-720 °С може бути розрахований за формулою:

$$\lg P (\text{мм.рт.ст.}) = \frac{10627}{T} + 9,539 \quad (14)$$

Теплота сублімації цинк телуриду рівна 131,6 кДж/моль [20], енергія дисоціації ZnTe складає 118 кДж/моль [20].

Цинк телурид виготовляється сплавленням компонентів в кварцевих вакуумних ампулах (покрытих всередині графітом) або синтезом із парової фази. Термодинамічні константи реакції:

$$\Delta G = -115,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} [22], \Delta S_{298}^0 = 77,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} [22].$$

Згідно літературних даних [25], [26], ZnTe характеризується провідністю р-типу, що пояснюється надлишком телуру. У роботі [21] повідомляється про отримання кристалів n-типу з темновим питомим опором при кімнатній температурі від 10^5 до $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і рухливості електронів при освітленні порядку $340 \frac{\text{лм}^2}{\text{А} \cdot \text{н}}$.

Рівноважна концентрація дірок, виміряна на зразках ZnTe при температурі 700-950 °С і тиску пари цинку 10-400 мм. рт. ст. змінюється в залежності від тиску пари цинку і температури [19]. Рухливість дірок в ZnTe змінюється пропорційно $T^{-1,5}$ і дорівнює

$$300 \frac{\text{лм}^2}{\text{А} \cdot \text{н}}; \text{діелектрична проникність рівна } 18,6;$$

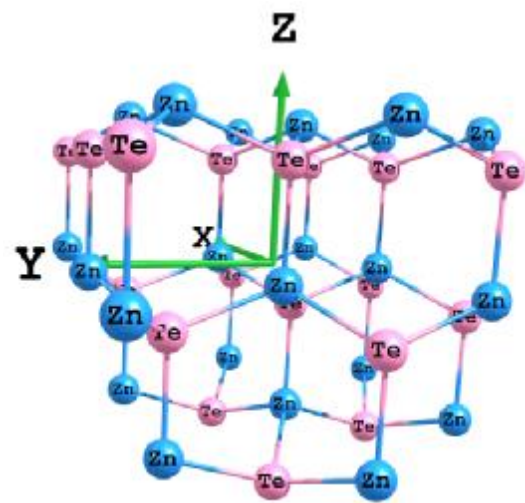


Рис. 2. Структура вюрцитної модифікації α -ZnTe [19].

теплопровідність – $34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ [21].

Ширина забороненої зони ZnTe була визначена із результатів вимірювання температурної залежності електропровідності на високоомному матеріалі, отриманому шляхом легування індієм [21]. Ця залежність має вигляд: $e^{\frac{E}{2kT}}$, де $E = 2,12 \text{ еВ}$. Ширина забороненої зони визначена оптичними методами, при кімнатній температурі, складає 2,06 еВ [23].

Дослідження температурної залежності об'ємної магнітної сприйнятливості монокристалів цинк телуриду стехіометричного складу в інтервалі 293 - 600 К показало, що при кімнатній температурі магнітна сприйнятливості рівна – $1,98 \cdot 10^{-6}$ і не залежить від температури [24]. Дослідження магнітної сприйнятливості пресованих зразків цинк телуриду дало величини в кілька разів менші, ніж для монокристалів [24].

Із результатів дослідження температурних залежностей холлівських рухливостей, проведених у

роботі [21], було розраховано значення ефективної маси $0,6m$ та константи зв'язку для міжзонного розсіювання $C4 = (15 - 20) \text{ eV}$.

Стала Холла для стехіометричних і легованих селеном зразків має додатній знак і монотонно зменшується з підвищенням температури. Для ZnTe відмічена асиметрія електричних властивостей [24].

Характер температурної залежності в'язкості і електропровідності сплавів системи телур-цинк в області концентрацій 20 - 70 ат. % Te в інтервалі температур 1553 - 1673 К дозволяє зробити висновки про збереження у цинк телуриді при плавленні гомеополарних зв'язків.

Із досліджень, проведених у роботі [21] були виміряні коефіцієнти п'єзоопору ZnTe р-типу при кімнатній температурі. Використавши ці дані, а також значення констант пружності, автори [21] обчислили коефіцієнти п'єзоопору $M_{11} = 12,6$, $M_{12} = 4,24$ і $M_{44} = 32$. Ці результати підтверджуються моделлю виродженої валентної зони, яка характерна для цинк телуриду.

3.2. Фазова діаграма рівноваги Zn-Te та ZnTe

Одним з найважливіших питань дослідження

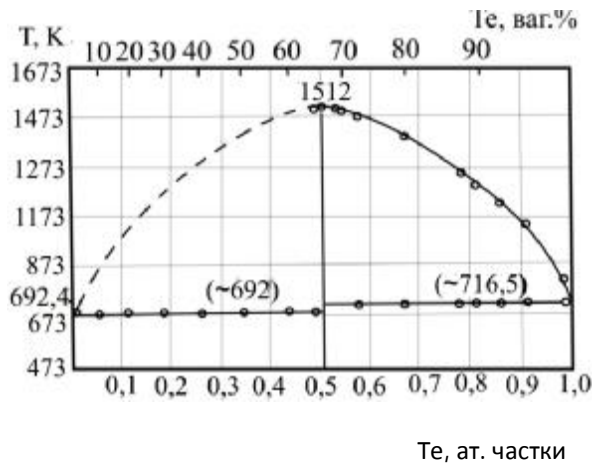


Рис. 3. Т-х-діаграма рівноваги системи Zn-Te [27].

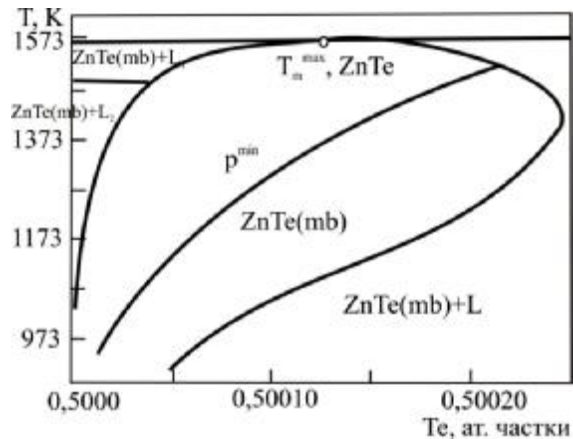


Рис. 4. Фазова Т-х-діаграма рівноваги для області гомогенності сполуки цинк телуриду [4].

кристалічної структури монокристалів, зокрема напівпровідників типу A^2B^6 , є вивчення залежностей температури і тиску цих матеріалів. Цю інформацію містять Р-Т-Х (тиск-температура-склад) фазові діаграми. Для системи Zn-Te, Т-Х проєкції Р-Т-Х діаграми досліджувалися у роботі [27]. Р-Т проєкції цієї діаграми вивчалися шляхом візуального спостереження точок плавлення (ZnTe + Te) і (ZnTe + Zn) зразків у запаяних кварцових ампулах, розміщених у двотемпературній печі [28]. У цій же роботі повідомляється про розрахунок тиску пари уздовж лінії ліквідусу та оцінка лінії солідусу в системі Zn-Te.

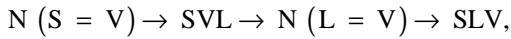
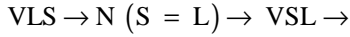
Діаграма стану системи Zn-Te представлена на рис. 3. В системі присутня одна сполука ZnTe, яка плавиться конгруентно при 1512 К [19] і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами. Згідно даних роботи [29] температура плавлення ZnTe складає 1568 К. У роботі [19] повідомляється про те, що в системі ZnTe наявне відхилення від стехіометрії в сторону надлишку телуру до 50,02 ат. %, що відповідає $\sim 10^{18} \text{ ат/см}^3$ [27]. Крім того, слід зауважити, що згідно даних [30] виявлено також помітну нестехіометрію на боці надлишку цинку [31]. Це означає, що ZnTe, у досліджуваному інтервалі температур, є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі результатів електрофізичних вимірювань [27].

За квазірівноважних умов росту цих кристалів далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки внаслідок ретроградного характеру лінії солідусу на перетині Т-х фазової діаграми (рис. 4) концентрація вільних носіїв визначається важкоконтрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих (фонових) домішок.

Р-Т проєкція системи Zn-Te представлена на рис. 5 [28]. Експериментальні точки визначають рівновагу фаз VLS (газ + Zn-насичений розплав + Zn-насичений ZnTe), SLV (Te-насичений ZnTe + Te-насичений розплав + газ) і конгруентної сублімації ($S = V$). На рис. 5, також представлено дані рівноваги рідина-газ для чистого Zn і Te згідно [34], [16] та високотемпературних вимірювань області плавлення ZnTe [35]. Форма Р-Т проєкції аналогічна Р-Т проєкції системи Cd-Te [37]. Область сублімації нестехіометричної фази ZnTe відповідає рівновазі трьох фаз: криві VLS, SLV і крива мінімального тиску газу $S = V$. (послідовність фаз у трифазних рівновагах відповідає збільшенню концентрації Te). Тиск пари на кривій VLS, виміряний до 760 мм. рт. ст. нічим не відрізняється від тиску насиченої пари чистого Zn. Це явище підтвердили автори роботи [36] при температурах менших 1473 К. Чисельна апроксимація експериментальних даних показала, що газ у цій рівновазі являється майже чистим цинком [28]. На кривій SLV тиск пари збігається з чистим Te приблизно до 1073 К. При більш високих температурах крива SLV змінюється слабше, ніж $L(\text{Te})V$ і проходить через максимум при температурі

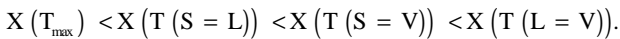
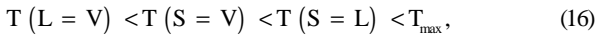
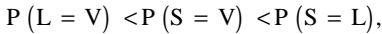
близько 1373 К. Розрахунок складу газу X_V показав, що при низьких температурах це майже чистий Te, у той час як при 1080°C $X_V \cong 99,02\%$ Te.

Геометричний аналіз фазової рівноваги є результатом наступної послідовності фаз у системі Zn-Te:



(15)

де N – інваріантна точка для відповідних конгруентних процесів (плавлення, сублімації і випаровування). Відносно розташування точок у фазовому P-T-X просторі полягає в наступному:



Максимальна нестехіометрія у ZnTe була визначена в точці фазового переходу $VLS \rightarrow VS$ (максимальна розчинність Zn), аналогічно до CdTe [37]. Склад кристалу розраховувався як різниця між масами Zn і Te в початковому зразку і в газоподібному стані у точці фазового переходу. Для розрахунку випаруваної маси необхідними є значення парціальних тисків всіх видів газів. Газоподібна фаза в системі Zn-Te складається з $Zn(g)$ і полімерів телуру - Te_n , $n = 1-7$. Щоб визначити всі парціальні тиски (а отже, склад пари X_V), використовувалися константи рівноваги реакції полімеризації Te спільно з енергією Гіббса ZnTe, яка вважалася незмінною при $T = const$ у нестехіометричному матеріалі.

IV. Моделі кластерів для кристалів цинк телуриду кубічної фази

Розглянемо характер зв'язку Zn-Te, взявши до

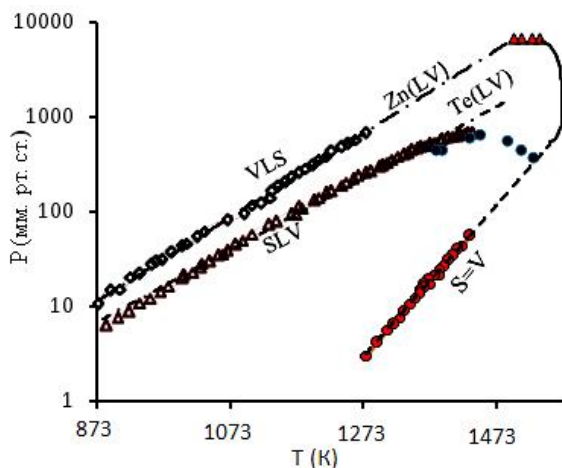


Рис. 5. P-T проекція фазової діаграми системи Zn-Te. Незаповнені символи (VLS, SLV, і S=V) – експериментальні результати [28]; заповнені символи (VLS, SLV, і S=V) – експериментальні результати [36]; суцільна лінія – розрахунки [35].

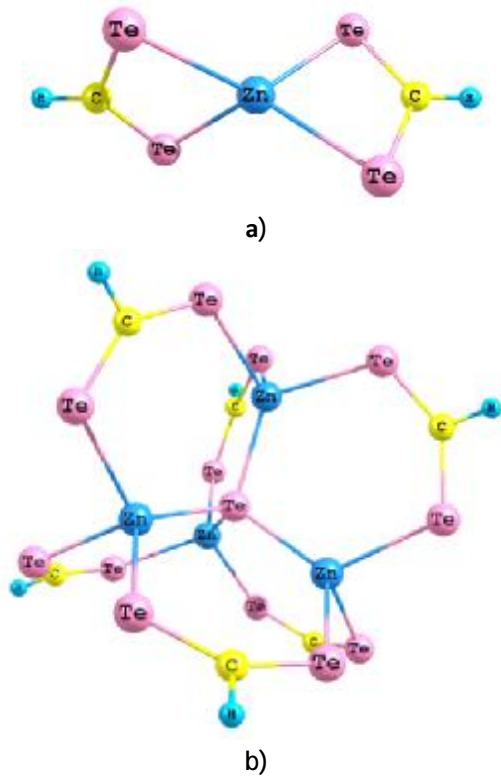


Рис. 6. Модель кластерів А ($ZnC_2H_2S_4$) (а) і В ($Zn_4C_6H_6S_{13}$) (б) відповідно для кубічної фази β -ZnTe.

уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: ($Zn-5d^{10}4s^2$, $S-5s^25p^4$). Тобто, у системі Zn-Te присутні два валентні електрони металу та чотири валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Zn-Te бере участь «півтора електрона» атома халькогену та «половина електрона» атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних міркувань. Крайовому атому телуру відповідає «півтора електрона» на зв'язок. Тобто, залишається «2,5 електрони», які не скомпенсовані. Для нейтралізації цих електронів у кластер додають атоми Карбону (C), які забирають чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон нейтралізується атомом Гідрогену (H). Тобто на двох атомах телуру є 5 некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів карбону і гідрогену.

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 1% похибки визначає раціональність такого вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Нами [9] запропоновано дві кластерні моделі цинк телуриду. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2Te_4$ (рис. 6, а). Кластер В,

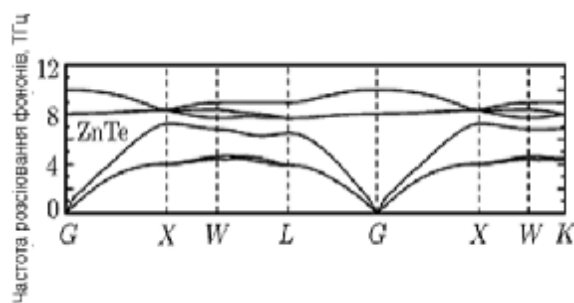


Рис. 7. Фононий спектр для характерних точок зони Бріллюена у кристалах ZnTe [1].

загальна формула якого $Zn_4C_6H_6Te_{13}$, містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 6, b) [9].

V. Методика розрахунку термодинамічних параметрів

Розрахунок термодинамічних параметрів можна проводити за допомогою пакету програм Firefly (Gamess) в рамках теорії методу функціоналу густини, з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [8]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

У результаті розрахунків отримують значення енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та теплоємностей при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v кристалів. При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі ентальпії. Спочатку розраховували ентальпію утворення кластера А (рис. 4,а) за формулою [7]:

$$\Delta H = T - \sum E_{el} + \sum H_{at} \quad (17)$$

де ΔH - ентальпія утворення; T - загальна енергія системи; E_{el} - електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); H_{at} - енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [10],[11],[12].

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера В. Після цього від ентальпії утворення кластера В віднімалися потрібна величина ентальпії утворення кластера А, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалися ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [7].

Далі, на основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок

термодинамічних характеристик кристалів ZnTe при різних температурах.

У випадку із теплоємностями, від величини теплоємності утворення більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від C_p (C_v) кластера, що складається з фрагменту кристала ZnTe та трьох лігандів, віднімалися C_p (C_v) трьох лігандів. Отримане значення теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі можна віднести до кристалів цинк телуриду.

Фонони грають важливу роль у багатьох фізичних властивостях кристалічних структур, таких як: теплопровідність та електропровідність матеріалу, надпровідні властивості, дебаївські температури. Частота коливань атомів у кристалічній гратці є функцією хвильового вектора q , яка може бути записана згідно дисперсійного закону $\omega(q) = \sum \omega_j(q)$. В елементарній комірці цинк телуриду є шість гілок дисперсійних кривих (два атоми на комірку). Внаслідок трансляційної симетрії достатньо обчислити частоти фононів лише у першій зоні Бріллюена, що було зроблено у роботі [1]. Криві розсіювання фононів у деяких точках Бріллюена показані на рис. 7.

VI. Результати розрахунку термодинамічних параметрів та їх аналіз

На рис. 8, 9, 10 представлено зміну енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS та теплоємності при сталому тиску C_p та об'ємі C_v від 0 до 1000 К.

Згідно [19] температурну залежність теплоємності кристалічних структур визначають наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2} \quad (18)$$

де a , b , c – сталі коефіцієнти, які залежать від типу кристалічної ґратки і сполуки.

Отримані нами, аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'єму відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються рівняннями (19), (20):

$$C_p = 42,608 + 5,393 \cdot 10^{-3} T - 1,719 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (19)$$

$$C_v = 56,347 + 0,829 \cdot 10^{-3} T - 3,356 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (20)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v при різних температурах відображено на рис. 8. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати ізобарної теплоємності, взяті із роботи [13].

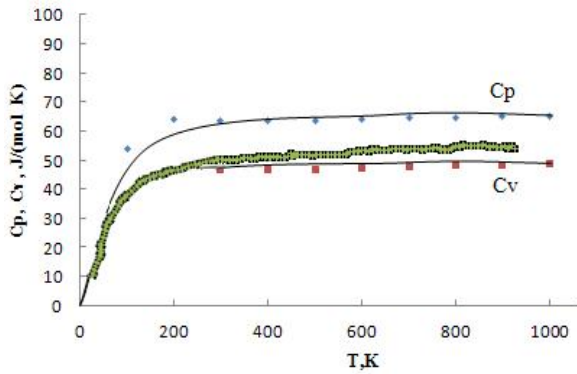


Рис. 8. Температурні залежності молярної теплоємності при сталому C_p тиску та об'ємі C_v відповідно для кристалів βZnTe , лінія – апроксимація аналітичними функціями (19,20), квадрати – квантово-хімічний розрахунок, круги – експеримент [13].

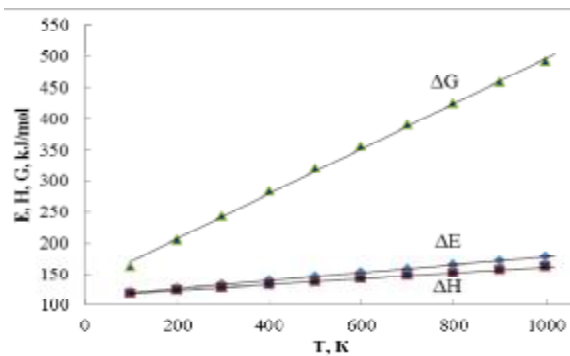


Рис. 9. Температурні залежності енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH та енергії Гіббса ΔG для кристалів ZnTe ; лінія – апроксимація аналітичними функціями (21 - 25), точки – квантово-хімічний розрахунок.

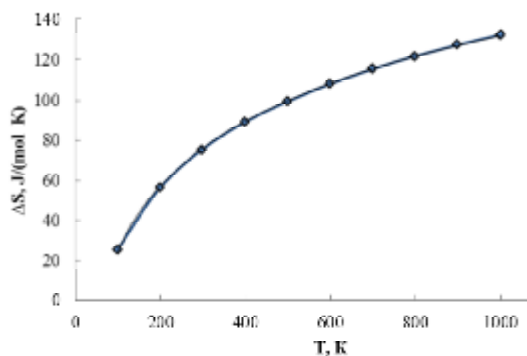


Рис. 10. Температурна залежність ентропії ΔS для кристалів ZnTe : лінія – апроксимація аналітичною функцією (25), точки – квантово-хімічний розрахунок.

Зауважимо, що при невисоких температурах розбіжність між експериментальними результатами [13] та розрахованими нами апроксимаційними кривими для C_p становить менше 1%. Однак, в області достатньо високих температур, експериментальні значення ізобарної теплоємності завищені відносно теоретично розрахованих значень, що, на нашу думку, логічно пояснюється ангармонічністю коливань реального кристалу.

Потрібно відмітити, що представлені функції теплоємностей від температури мають вагомe значення при розрахунку характеристичних температур Дебая, що, в свою чергу дає розуміння процесів фононного теплопереносу у кристалах ZnTe , а також у процесах взаємодії фононів один з одним та із дефектами кристалічної структури.

Стандартна теплота ΔE та ентальпія ΔH утворення речовини є найбільш суттєвими термодинамічними параметрами. В той же час їх експериментальне визначення часто супроводжується значними труднощами методичного і технічного характеру.

Усі представлені температурні залежності термодинамічних параметрів узгоджуються із розрахунковими значеннями взятими із роботи [13]. Аналітичні вирази температурних залежностей досліджуваних термодинамічних величин (рис. 10,11) мають наступний вигляд:

$$\Delta G(T) = 0,3619 \cdot T + 184,3 \quad (21)$$

$$\Delta E(T) = 0,0639 \cdot T + 164,9 \quad (22)$$

$$\Delta H(T) = 0,0472 \cdot T + 164,9 \quad (23)$$

$$\Delta S(T) = 46,509 \ln T - 189,33 \quad (24)$$

Видно, що має місце зростання представлених характеристик на всьому температурному діапазоні. При цьому спостерігається швидке зростання енергії Гіббса ΔG при високих температурах, що є закономірно для напівпровідникових кристалів у кубічній фазі (рис. 10). Із хімічної термодинаміки відомо, що ентальпія утворення ΔH пов'язана із енергією Гіббса ΔG наступним співвідношенням:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (25)$$

А також те, що при дуже малих температурах перший доданок є визначальним. Тобто $\Delta H \approx \Delta G$, при високих - $\Delta H \approx T\Delta S$. Результати представлені на рис. 9, 10 у межах похибки, вписуються у дану теорію, що підтверджує правильність отриманих результатів.

У таблиці 2 представлені відомі табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах для кристалів цинк телуриду. Також показано відхилення між представленими величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у порівнянні із літературними даними.

Для того щоб розрахувати основні термодинамічні функції для досліджуваних сполук при 298,15 K, згладжені значення теплоємності були екстрапольовані до 0 K з використанням модельних рівнянь, які включають фононний внесок у

Таблиця 2

Основні структурні і термодинамічні характеристики ZnTe у кубічній фазі

Параметр	Літературні дані [11-13]	Наш розрахунок	Відхилення
Стала ґратки, a , Å - сфалерит	6,098 [16]	5,94	1%
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,63 [17]	2,51	1%
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$, kJ/mole	109 [38], 126 [39]	132	4-7%
Енергія Гіббса, $\Delta G_{298,15}$, J/mole·K	192[38], 179[39]	203	6-8%
Теплоємність, $C_{298,15}$, J/mole·K	48 [13]	46	4%

теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [10]. Змінюючи параметри рівняння, ми мінімізували середньоквадратичне відхилення розрахункових значень теплоємності із згладжених значень.

Потрібно також відмітити, що наші результати розрахунку енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG надають цінну інформацію про зміни властивостей кристалів при високих температурах. Що, в свою чергу, дозволяє ефективно використовувати кристали ZnTe у всьому представленому діапазоні температур.

Висновки

На основі кристалічної та електронної будови кубічного ZnTe, а також фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів цинк телуриду.

Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей ZnTe кубічної фази.

Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кристалів кубічної фази ZnTe при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v

відповідно, необхідних для розуміння фононного спектру.

Визначено температурні залежності характеристичних функцій кристалів цинк телуриду: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG . Отримані результати можуть бути використані для прогнозування властивостей кристалів ZnTe при проведенні відпалу.

Робота виконана в рамках наукових проектів НАН України (0110U006281) та МОН України (0113U000185).

Запущляк Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Парашук Т.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Чобанюк В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Фреїк Н.Д. – студентка;

Фочук П.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії.

- [1]. Tan Jia-Jin, Ji Guang-Fu, Chen Xiang-Rong, Gou Qing-Quan, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) 53, 1160 (2010).
- [2]. R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, Journal of Alloys Compounds 359, 22 (2003).
- [3]. В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский, Квантовая химия твёрдого тела (Москва, Наука, 1984).
- [4]. David C. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. John Wiley & Sons, Inc. P. 370, (2001).
- [5]. И.В. Запорожкова, Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: [монография] (Изд.-во ВолГУ, Волгоград, 2009).

- [6]. В.А. Чернышев, А.В. Ларин, Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов Gulp и Gamess (Уральский гос. Ун-т, Екатеринбург, 2007).
- [7]. А.Г. Гребенюк, Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки 18, 25 (2000).
- [8]. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [9]. Dmytro Freik, Taras Parashchuk, Nataliya Freik, Anatoliy Grebenyuk, Chem. of Metals and Alloys 5(3-4), 123 (2012).
- [10]. Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др., Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 5, (Триптофан – Ятрохимия Москва, Большая Российская энциклопедия, 1995).
- [11]. Под ред. Глушко В.П., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 4-х т., т. 3 (Наука, Москва, 1978-1981).
- [12]. William M Haynes. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data (Boca Raton, Fla. : CRC Press 2010).
- [13]. K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, V.N. Guskov, J.H. Greenberg, T. Feltgen, M. Fiederle, K.W. Benz, Elsevier. Thermochemica Acta 381, 133 (2002).
- [14]. N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, and L. V. Goncharuk, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 43(5-6), (2004).
- [15]. С.В. Овсянников, В.В. Щекников, Письма в ЖЭТФ 80(1), 41 (2004).
- [16]. L.S. Brooks, J. Am. Chem. Soc. 74, 227 (1952).
- [17]. N. E., Christensen, O. B Christensen, Phys. Rev. B. 33, 4739 (1986).
- [18]. R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, J. Phys. Chem. Solids 56, (1995)
- [19]. Н.Х. Абрикосов, Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, Москва, 1970).
- [20]. С.С. Бацанов, Структурная химия. Факты и зависимости (Диалог-МГУ, Москва, 2000).
- [21]. С.А. Медведев, Физика и химия соединений АПВVI (Мир, Москва, 1970).
- [22]. J.G. Fleming, D.A. Stevenson, J. Electro chem. Soc. 136, 863 (1989).
- [23]. D.N. Bose, Bull. Mater. Sci. 28(7), 647 (2005).
- [24]. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый, Теллур и теллуриды (Наука, Москва, 1966).
- [25]. T. S. Mahalingam, Cryst. Res. Technol 37(4), 329 (2002).
- [26]. А. Сакалас, З. Янушкевичюс, Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях (Мокслас, Вильнюс, 1988).
- [27]. E.J. Soxman, J. Appl. Phys. 4, 948 (1963).
- [28]. V.N. Guskov, Phys. stat. sol. 229(1), 137 (2002).
- [29]. K. Sato, J. Phys. Chem. 83-C(4), 579 (2000).
- [30]. И.Х. Аветисов, Е.Н. Геско, Я.Л. Хариф, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Черновцы, 1991).
- [31]. J.A. Smith, J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press 32, 2201 (1971).
- [32]. С.М. Данильченко, Фізика і хімія твердого тіла 9(2), 343 (2008).
- [33]. V.N. Guskov, Phys. stat. sol. 229(1), 137 (2002).
- [34]. Hultgren R. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (Wiley, New York, 1963).
- [35]. A.S. Jordan and R.R. Zupp, J. Electrochem 116, 1264, (1969).
- [36]. L.R. Shiozawa, Final Report, Contract. 33(615), 2708 (1968).
- [37]. J.H. Greenberg, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 47, 196 (2003).
- [38]. H. Hamdi, S. Valette, Journal of Applied Physics 51(9), 4739 (1980).
- [39]. C.S. Dinesh, S. Subodh, Y.K. Vijay, Y.K. Sharma, International Journal of Recent Research and Review, I(12), 2277.

Thermodynamics Properties of Sphalerite Crystal of Zinc Telluride: Quantum-Chemical Calculation (Review)

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
²Yu. Fedkovich Chernivtsi National University

Based on the analysis of the crystal and electronic structure of cubic β -ZnTe cluster models for calculation of the geometric and thermodynamic parameters have been made. Techniques of incorporation of boundary conditions for the two cluster models cubic phase ZnTe have been proposed. These equilibrium phase diagrams of binary systems Zn-Te and ZnTe have been shown. Based on the results of ab initio quantum-chemical calculations of the crystal structure of molecular clusters the temperature dependence of the energy ΔE and enthalpy ΔH of formation, Gibbs potential ΔG , heat capacity at constant pressure CP and volume CV, entropy ΔS have been defined. Computer calculations of thermodynamic parameters were performed using the density functional theory DFT with valence hybrid basics B3LYP.

Also, in the analytical expressions are obtained temperature dependences presented thermodynamic parameters have been approximated by a quantum-chemical calculation points using mathematical package Maple 14:

$$\Delta G(T) = 0,3619 \cdot T + 184,3$$

$$\Delta E(T) = 0,0639 \cdot T + 164,9$$

$$\Delta H(T) = 0,0472 \cdot T + 164,9$$

$$\Delta S(T) = 46,509 \ln T - 189,33$$

$$C_p(T) = 42,608 + 5,393 \cdot 10^{-3} T - 1,719 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$C_v(T) = 56,347 + 0,829 \cdot 10^{-3} T - 3,356 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Keywords: cluster model, quantum chemistry, zinc telluride, thermodynamic parameters.