

Д.М. Фреїк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк

## Квантово-хімічний розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень у кристалах цинк сульфід

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Побудовано молекулярні моделі поліморфних модифікацій кристалів цинк сульфід. На підставі результатів квантово-хімічних розрахунків просторової будови та властивостей кластерних моделей визначено ентальпії утворення сфалеритної та вюрцитної модифікацій напівпровідника та зроблено оцінку температури їх фазового переходу.

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

D.M. Freik, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk

## Quantum-Chemical Calculations on the Thermodynamics Parameters of Crystals of Zinc Sulfide Phase Transitions

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

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.

*Стаття поступила до редакції 12.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.*

### Вступ

Моделювання властивостей кристалів – складова частина загальної стратегії структурних досліджень кристалів, роля якої стає все більш активною у зв'язку із успіхами розвитку теоретичних уявлень про будову речовин і досягненнями сучасних комп'ютерних технологій. Найважливішими та найбільш послідовними є квантово-хімічні методи моделювання, які істотно підвищують інформативність одержуваних результатів [1]. 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].

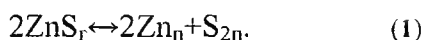
Цинк сульфід – перспективний матеріал сполук групи  $A^2B^6$ . На його основі виготовляють люмінофори із широким спектром свічення. Не дивлячись на значну кількість публікацій, цинк сульфід залишається складним об'єктом дослідження завдяки особливостям кристалічної структури [4].

### I. Основні фізико-хімічні властивості цинк сульфід

Цинк сульфід існує у вигляді двох поліморфних модифікацій: низькотемпературної кубічної типу сфалерит і високотемпературної гексагональної типу вюрцит (рис. 1) [5]. Утворення і стабільність сфалериту і вюрциту залежать як від нестехіометричності складу сполуки, так і від технологічних факторів самого матеріалу. Так, зокрема, у роботі [6] на основі розрахунку термохімічних величин зроблено висновок, що вюрцит є метастабільним по відношенню до сфалериту у широкому діапазоні температур (від 0 до 2100 К). Згідно даних [5], [7] поліморфний перехід сфалерит-вюрцит має місце за температур (1250-1450) К.

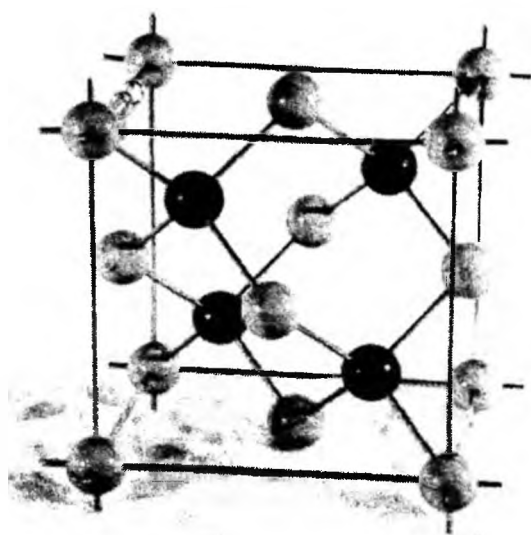
У системі Zn-S утворюється єдина сполука – цинк сульфід. Стехіометричному  $ZnS$  відповідає 67,06 мол.% Zn і 32,94 мол.% S. Температура топлення сполуки слабо залежить від тиску і при  $(9,8 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^7)$  Па складає (2070-2170) К [4], а

при  $1.5 \cdot 10^6$  Па –  $2100 \pm 20$  К. При атмосферному тиску цинк сульфід взагалі не топиться, так як його температура сублімації значно нижча температури топлення [8]. При високих температурах  $\sim 1470$  К ZnS у паровій фазі повністю дисоціює згідно схеми:

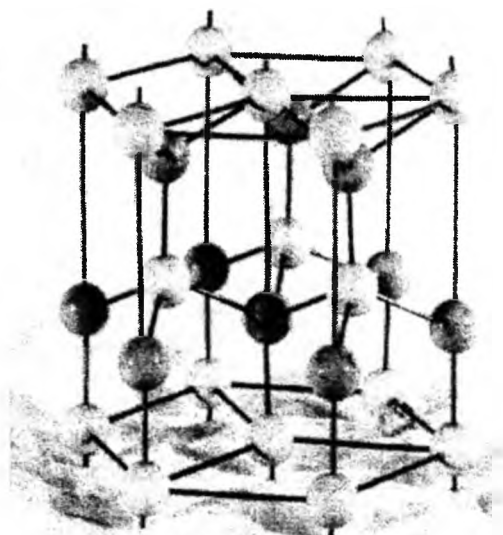


Тому, тиском пари сполуки можна знехтувати. Оптична ширина забороненої зони у ZnS складає 3,58 еВ (табл. 1).

У роботі [9] для дослідження фазових структурних перетворень цинк халькогенідів під високим тиском використовували кубічну модель з 16 атомів. Подібні розрахунки для кристалів ZnS та ZnO проводили методом кореляційної взаємодії з обчисленням локального псевдопотенціалу апроксимації густини структурних фазових перетворень [9]. Підбір моделі кластерів з різним числом атомів для ZnS зроблено у роботі [11]. Автори [12] запропонували бульбашкові моделі кластерів із загальною формулою  $(ZnS)_n$ , де  $n$  змінюється від 10 до 47. Координаційне число всіх атомів у такій моделі дорівнює трьом.



*a*



*б*

Рис. 1. Структури сфалеритної (а) і вюрцитної (б) модифікацій кристалів ZnS.

## II. Методика розрахунку

У даній роботі використано кластерний підхід для розрахунку термодинамічних параметрів. Зокрема, визначено ентальпії утворення, а також температуру фазового переходу для поліморфних модифікацій ZnS: сфалериту та вюрциту. Розрахунок проводили за допомогою пакету програм FireFly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС [15], який включає ефективний остовний

Метою роботи є визначення характеристик структурного фазового переходу типу сфалерит-вюрцит, а також ентальпій утворення даних модифікацій напівпровідника з використанням методів квантової хемії і методики розрахунку, яка була апробована у роботі [13].

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні параметри ZnS [4]

Стала ґратки: сфалерит вюрцит	$a = 0,5409$ нм $a = 0,3826$ нм $c = 0,62615$ нм
Відстань між різномісними атомами	0,236 нм
Температура топлення	2103 К
Ентальпія утворення	$\Delta H = 203,0$ кДж/моль
Вільна енергія утворення	$\Delta G = 200,7$ кДж/моль
Ентропія	$S_{298,15}^0 = 57,7$ Дж/(моль К)
Теплоємність	$C_{298,15}^0 = 45,52$ Дж/(моль К)

потенціал [16]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Для розрахунку сфалериту були використані дві кластерні моделі цинк сульфідів: кластери А і В. Модель А включає атом цинку, що оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу  $ZnC_2H_2S_4$  (рис. 2).

Кластер В, загальна формула якого  $Zn_4C_6H_6S_{13}$ , містить атом сульфуру, що оточений чотирма атомами цинку, що відповідає реальному розміщенню атомів у кристалі; всі ці атоми чотирикоординовані. Для насичення граничних зв'язків використовувались шість лігандів складу  $HCS_2$  (рис. 3).

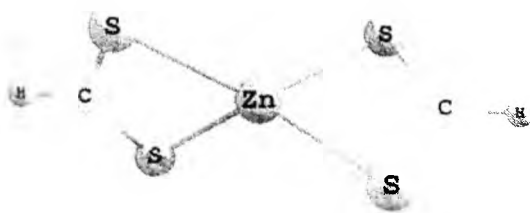


Рис. 2. Візуальне зображення кластера А ( $ZnC_2H_2S_4$ ).

Структура вюрциту досліджена за допомогою трьох моделей: С, D, Е. Кластер С (загальна формула  $Zn_{15}S_{15}$ , рис. 4) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термохімічних величин. Дана модель складається з 30 атомів і містить дві чотирикоординатні пари, вісім трикоординатних пар та п'ять двокоординатних пар атомів.

Кластер D (із загальною формулою  $Zn_{11}S_{11}$ , рис. 5) складається з 22 атомів. Він містить одну чотирикоординатну, шість трикоординатних і чотири двокоординатні пари атомів.

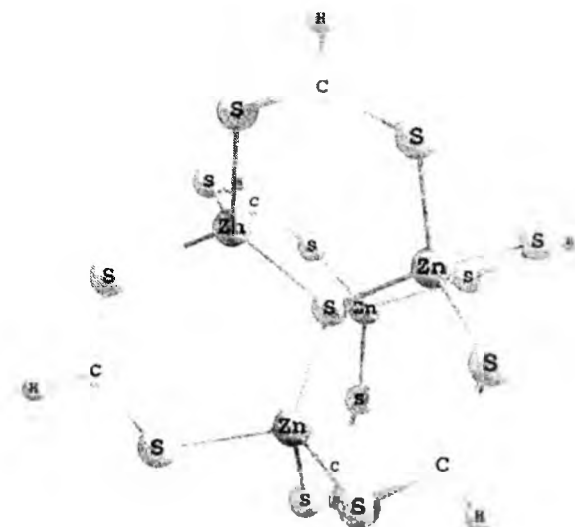


Рис. 3. Візуальне зображення кластера В ( $Zn_4C_6H_6S_{13}$ ).

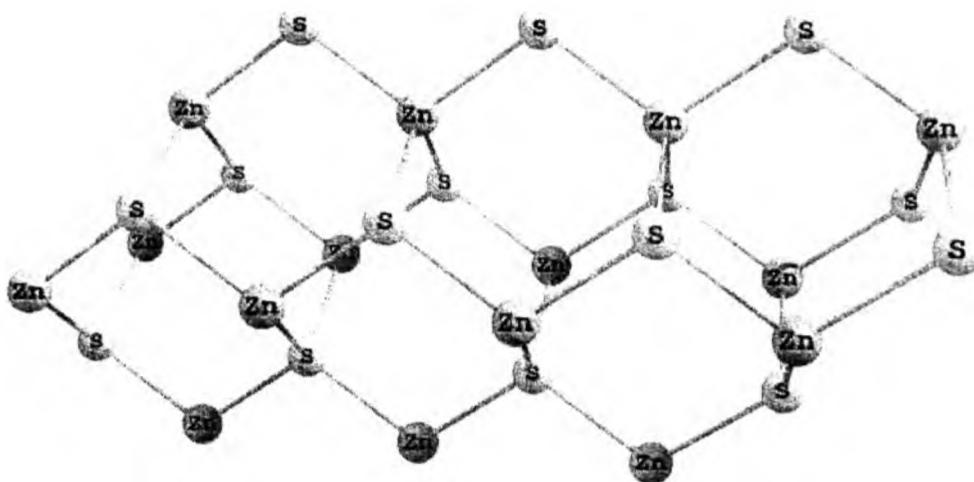


Рис. 4. Візуальне зображення кластера С  $Zn_{15}S_{15}$ .

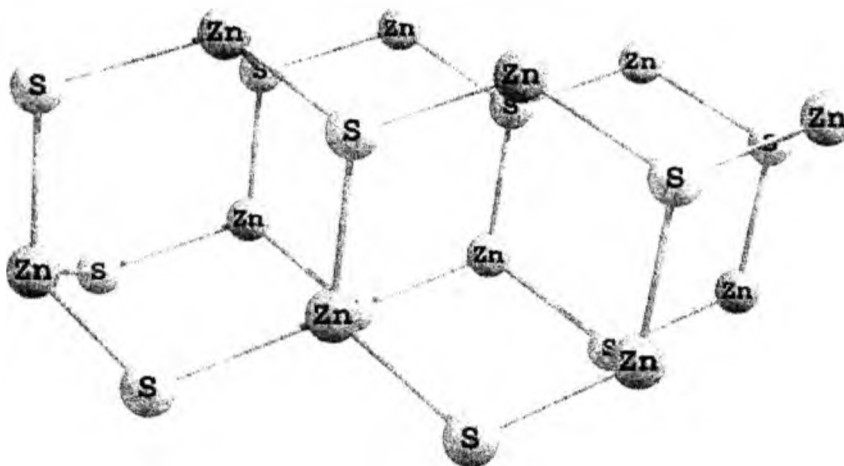


Рис. 5. Візуальне зображення кластера D  $Zn_{11}S_{11}$ .

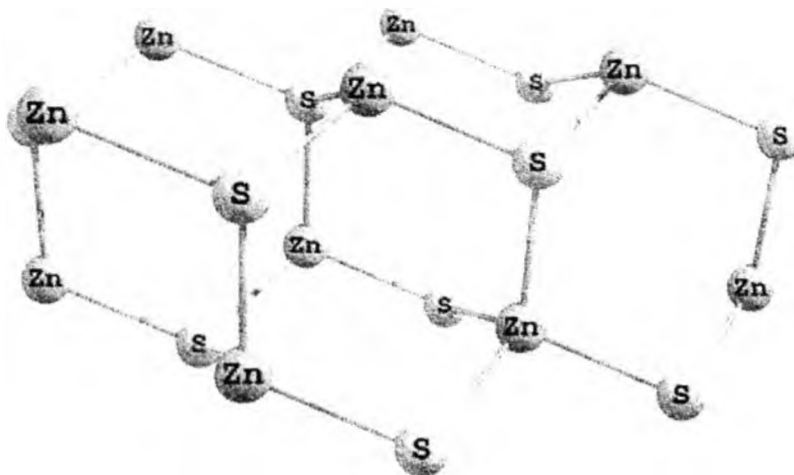


Рис. 6. Візуальне зображення кластера E  $Zn_{10}S_{10}$ .

### III. Результати та обговорення

У результаті розрахунку отримано значення ентальпій утворення кристалу ZnS для сфалеритної та вюрцитної модифікацій. При обчисленні ентальпій утворення використовувалися два кластери. Спочатку розраховувалась ентальпія утворення кластера A (рис. 2) за формулою:

$$\Delta H = T - \sum E_{el} + \sum \Delta H_{at}, \quad (2)$$

де  $\Delta H$  – ентальпія утворення;  
 $T$  – загальна енергія системи;  
 $E_{el}$  – електронна енергія атомів, що складають систему (в атомарному стані);  
 $\Delta H_{at}$  – енергія атомізації атомів.

Загальну енергію системи отримано з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових джерел інформації.

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера B. Після цього від ентальпії утворення кластера B віднімалася потрібна величина ентальпії утворення кластера A, 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 [17].

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

$$\begin{cases} 2\Delta H_4^* + 8\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_C, \\ \Delta H_4^* + 6\Delta H_3^* + 4\Delta H_2^* = \Delta H_D, \\ \Delta H_4^* + 4\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_E, \end{cases} \quad (3)$$

де коефіцієнт біля  $\Delta H^*$  відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля  $\Delta H^*$ .  $\Delta H_C$ ,  $\Delta H_D$  та  $\Delta H_E$  – ентальпії кластерів C, D, E відповідно. Тоді  $\Delta H_4^*$  – величина ентальпії

утворення кристала.

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

$$\Delta H_4^* = \frac{7\Delta H_C - 10\Delta H_D + \Delta H_E}{5}. \quad (4)$$

Одержані та експериментальні результати представлені у табл. 2.

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик сфалериту і вюрциту за різних температур. Для врахування граничних умов використовувались допоміжні кластери: кластер A – для сфалериту; кластери D, E – для вюрциту.

У випадку із сфалеритом від величини  $\Delta G$  утворення кластера B віднімалась потрібна величина  $\Delta G$  утворення кластера A. Тобто від  $\Delta G$  кластера, що складається з фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась  $\Delta G$  трьох лігандів. Отримане значення ізобарно-ізотермного потенціалу Гіббса можна віднести до кристала сфалериту.

Для розрахунку потенціалу Гіббса кристала вюрциту спочатку розраховувався потенціал Гіббса кластерів C, D, E за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

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

де число перед  $\Delta G^*$  відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля  $\Delta G^*$ .  $\Delta G_C$ ,  $\Delta G_D$  і  $\Delta G_E$  – потенціали Гіббса кластерів C, D, E відповідно. Тоді  $\Delta G_4^*$  – шукана величина потенціалу Гіббса для кристала.

## Експериментальні та розраховані ентальпії утворення ZnS

Ентальпія утворення	Сфалерит			Вюрцит		
	розр.	експ. [4]	похибка, %	розр.	експ. [5]	похибка, %
$-\Delta H_{кр}$ , кДж/моль	189,4	203,0	7,0	177,3	192,0	8,0

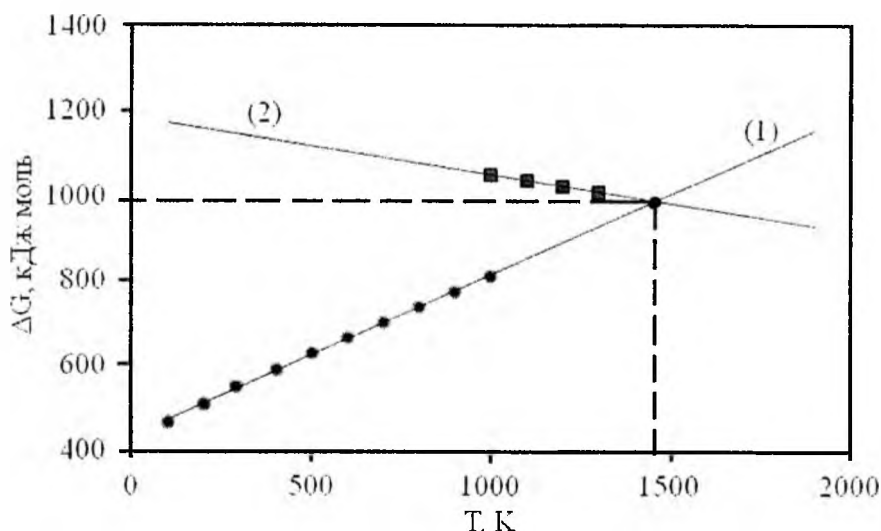


Рис. 7. Температурна залежність потенціалу Гіббса для сфалеритної (1) і вюрцитної (2) фаз ZnS.

Система рівнянь розв'язувалась аналогічно до системи (3). У результаті було отримане наступне співвідношення для потенціалу Гіббса:

$$\Delta G_4^* = \frac{7\Delta G_C - 10\Delta G_D + \Delta G_E}{5} \quad (6)$$

За цими даними побудовано графік залежності величини  $\Delta G$  від температури для двох поліморфних модифікацій (рис. 7). Визначено аналітичні вирази для апроксимаційних кривих (7).

$$\begin{aligned} y_1 &= 0,3786x + 434,41 \\ y_2 &= -0,136x + 1185,9 \end{aligned} \quad (7)$$

Рівність  $y_1(x) = y_2(x)$  дозволила знайти точку перетину і, відповідно, температуру фазового переходу (рис. 7).

Температура переходу від сфалериту до вюрциту для ZnS, згідно отриманих даних, становить 1454 К.

## Висновки

1. Запропоновано кластерні моделі сфалеритної та вюрцитної модифікацій кристалів цинк сульфід.
2. Визначено термодинамічні параметри кристалу: ентальпії утворення кожної з поліморфних модифікацій.
3. Розраховано температуру фазового переходу сфалерит-вюрцит.
4. Знайдено температуру переходу від сфалеритної до вюрцитної модифікації цинку сульфід.

## Література

1. Губанов В.А. Квантовая химия твёрдого тела / В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский. – Москва: Наука, 1984. – 304 с.
2. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe / В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. – Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. – №3. – С. 299-303.
3. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук / А.Г. Гребенюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки. – 2000. – Т. 18. – С. 25-33.
4. Межиловська Л.Й. Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфід / Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 128-134.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан – Ятрохимия / Редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др. – Москва: Большая Российская энцикл., 1995. – С. 458.

6. **Термодинамические свойства** индивидуальных веществ, 4-х т. / под ред. Глушко В.П. – Москва: Наука. 1978-1981, т. 3.
7. **Куколь В.В.** Монокристаллы и техника / В.В. Куколь, Е.Е. Лакин, Л.А. Сысоев // ВНИИ монокристаллов. Харьков, 1973. – Вып. 2(9). – С. 84.
8. **Electronic and structural** properties of zinc chalcogenides ZnX (X=S, Se, Te) / Rajo G., Vengatachalam J., Jayaraman K., Sriramulu M., Ramaswamy M., and Balan P. – J. Alloy and Compounds. – 2003. – V. 359. – P. 22-26.
9. **Preparation of zinc sulfide** thin films by ultra sonic spray pyrolysis from bis (diethyl dithio carbamate) zinc (II) / R.D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwright – Wold Thin Solid Films. – 1993, V. 224. – № 2. – P. 221-226.
10. **Qteish A.** Self-interaction-corrected local density approximation pseudopotential calculations of the structural phase calculations of ZnO and ZnS under high pressure/ A. Qteish // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V. 12, № 26. – P. 5639-5653.
11. **Katircioglu S.** Density functional theory calculations of small Zn<sub>m</sub> S<sub>n</sub> clusters/ S. Katircioglu, S. Erkoç // J. Mol. Struct. Theochem. – 2001. – V. 546. – P. 99-106.
12. **Spano E.** Computational evidence of bubble ZnS clusters / E. Spano, S. Hamad, and C.R.A. Catlow // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10337-10340.
13. **Ab initio** розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень цинк телуриду / А.Г. Гребенюк, Т.О. Парашук, В.М. Чобанюк, Д.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 302-306.
14. **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. – 2008. – Т.9. – №2. – С. 343-349.
15. **Analytical Second Derivatives** for Effective Core Potentials / J. Breidung, W. Thieland A. Komornicki, Chem. // Phys. Lett. . – 1988. – 153, P. 76-81.
16. [Http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).
17. **Жидомиров Г.М.** Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур / Жидомиров Г.М., Михайкин И.Д. // Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). – 1984. – Т. 9. – С. 3-161.

**Фреїк Дмитро Михайлович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

**Парашук Тарас Олексійович** – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

**Чобанюк Володимир Михайлович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хемії твердого тіла, проректор.

**Рецензент**

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.