

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ CdSb–ZnSb

Методом нееквівалентних гібридних орбіталей досліджено динаміку формування хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів CdSb–ZnSb. Встановлено взаємозв'язок між перерозподілом електронної густини та анізотропією фізико-хімічних властивостей.

The method of nonequivalent hybrid orbitals is used to perform research on dynamics of chemical bond formation in crystals CdSb–ZnSb solid solutions. The relationship between the electric density redistribution and the anisotropy of physics and chemical properties is established.

Постановка проблеми

Тверді розчини системи CdSb–ZnSb – перспективні напівпровідникові матеріали для використання у термоелектричних приладах, приймачах інфрачервоного випромінювання, приладах для реєстрації ультразвукових хвиль та інших приладів, що використовуються в електронній техніці [1-3].

Основна увага дослідників приділяється вивченню електрофізичних властивостей цих кристалів. Однак для отримання матеріалів з наперед заданими властивостями необхідні дослідження, які б дозволили впливати на технологічні режими у заданому напрямку. Кількість літературних джерел цього спрямування дуже обмежена. Саме тому в даній роботі наведені результати дослідження твердих розчинів CdSb–ZnSb з позицій хімічного зв'язку. На відміну від традиційних методів розрахунків у структурній хімії [4-5], коли наперед розглядається електронна будова атомів, вибирається тип гібридизації, а потім визначаються кути між напрямками хімічних зв'язків, нами була розв'язана обернена задача: за експериментальними даними концентраційної залежності періодів ґраток і густини монокристалів твердих розчинів системи CdSb–ZnSb були розраховані координати атомів системи і визначені кути між зв'язками атомів Cd, Zn і Sb для проміжних складів з процентним вмістом Zn (0, 3, 9, 12,5, 100%). На основі отриманих результатів були розраховані нееквівалентні гібридні орбіталі атомів Cd, Zn і Sb, які описують розподіл електронної густини на відповідних зв'язках як для випадку CdSb і ZnSb, так і для системи твердих розчинів із вказаним вище процентним вмістом цинку. При цьому гібридні функції атомів Cd, Zn і Sb вибира-

лись як лінійні комбінації *s*- і *p*-орбіталей:

$$\varphi_{\text{Cd(Zn,Sb)}} = a_i S_{\text{Cd(Zn,Sb)}} + b_i P_{x\text{Cd(Zn,Sb)}} + c_i P_{y\text{Cd(Zn,Sb)}} + d_i P_{z\text{Cd(Zn,Sb)}}, \quad (1)$$

де a_i, b_i, c_i, d_i – невідомі коефіцієнти.

Згідно [4], якщо гібридні атомні орбіталі φ_i і φ_j представлені в загальному вигляді (1), то кут θ_{ij} між ними визначається як кут між двома векторами за умовою:

$$\cos \theta_{ij} = -\frac{a_i a_j}{\sqrt{1-a_i^2} \sqrt{1-a_j^2}}. \quad (2)$$

Для розв'язання поставленої задачі на основі рівнянь (1) і (2) нами були складені системи рівнянь для знаходження невідомих коефіцієнтів розкладу гібридних орбіталей. Підставляючи в (2) чисельні значення кутів та використовуючи умови нормування, були знайдені аналітичні вирази для гібридних орбіталей атомів кадмію та цинку як у вихідних сполуках CdSb та ZnSb, так і в твердих розчинах CdZnSb з вказаним вище відсотковим вмістом цинку. Отримані результати розрахунків гібридних орбіталей для атомів Cd в CdSb та атомів Zn в ZnSb мали вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_{\text{Cd}_1}^{(1)} = 0,34S_{\text{Cd}} + 0,94P_x^{\text{Cd}}, \\ \varphi_{\text{Cd}_1}^{(2)} = 0,515S_{\text{Cd}} - 0,185P_x^{\text{Cd}} + 0,84P_y^{\text{Cd}}, \\ \varphi_{\text{Cd}_1}^{(3)} = 0,675S_{\text{Cd}} - 0,24P_x^{\text{Cd}} - \\ \quad - 0,47P_y^{\text{Cd}} + 0,517P_z^{\text{Cd}}, \\ \varphi_{\text{Cd}_1}^{(5)} = 0,407S_{\text{Cd}} - 0,146P_x^{\text{Cd}} - \\ \quad - 0,283P_y^{\text{Cd}} + 0,856P_z^{\text{Cd}}, \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_{Zn_1}^{(1)} = 0,4S_{Zn} + 0,917P_x^{Zn} \\ \varphi_{Zn_1}^{(2)} = 0,654S_{Zn} - 0,285P_x^{Zn} + 0,701P_y^{Zn} \\ \varphi_{Zn_1}^{(3)} = 0,61S_{Zn} - 0,266P_x^{Zn} - \\ \quad - 0,677P_y^{Zn} + 0,316P_z^{Zn} \\ \varphi_{Zn_1}^{(5)} = 0,203S_{Zn} - 0,089P_x^{Zn} - \\ \quad - 0,225P_y^{Zn} - 0,948P_z^{Zn} \end{array} \right. \quad (4)$$

Тут введено позначення $\varphi_{Cd(Zn,Sb)(i)}^{(j)}$ – гібридна функція i -го атома Cd(Zn, Sb), що відноситься до j -ї орбіталі. При цьому всі гібридні орбіталі поділяються на п'ять груп, що відповідають різним зв'язкам Cd–Sb ($\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$, $\varphi^{(3)}$) Sb–Sb ($\varphi^{(4)}$) та Cd–Cd ($\varphi^{(5)}$). Аналогічно Zn–Sb ($\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$, $\varphi^{(3)}$), Sb–Sb ($\varphi^{(4)}$) та Zn–Zn ($\varphi^{(5)}$).

Відповідні розрахунки були виконані і для твердих розчинів CdZnSb з вказаним вище відсотковим вмістом цинку. Концентраційні залежності S , $P_{x,y,z}$ -складових гібридних орбіталей в твердих розчинах CdZnSb наведені на рис. 1–4. Це дало можливість проаналізувати динаміку зміни електронної густини в залежності від концентрації вихідних компонентів твердих розчинів та встановити взаємно однозначну відповідність отриманих результатів з анізотропією фізичних властивостей у досліджуваних кристалах.

Аналіз і обговорення отриманих результатів

Насамперед слід зауважити, що на всіх орбіталах в міру зростання процентного вмісту Zn відбувається перерозподіл електронної густини. Характерно, що цей перерозподіл на гібридних орбіталах атомів Cd і Zn відбувається по-різному.

Так, наприклад, s -складова гібридної орбіталі, яка опосередковано характеризує іонну складову хімічного зв'язку, має однакову концентраційну залежність для атомів Cd і Zn ($\varphi^{(2)}$ і $\varphi^{(3)}$ на рис. 1). Водночас для гібридних орбіталей $\varphi^{(1)}$ і $\varphi^{(5)}$ спостерігаються відмінності, які відображають факт різного перерозподілу електронної густини в підгратках Cd і Zn. В підгратці Cd іонна складова, наприклад, для $\varphi_{Cd_1}^{(5)}$ спадає, а для $\varphi_{Zn_1}^{(5)}$ – зростає, проходячи через екстремум. Внесок цих орбіталей у формування хімічного зв'язку приводить до чітко вираженої анізотропії пружних властивостей твердих розчинів CdZnSb і дає можливість стверджувати, що хімічний зв'язок у

кристалах CdZnSb має чітко виражений ковалентний характер у напрямках [010] та [001]. Результати дослідження концентраційної жорсткості також підтверджують, що максимальна жорсткість зв'язку відповідає напрямку [010].

Аналіз P_x -, P_y -, P_z -складових гібридних орбіталей (рис. 2–4), які характеризують ковалентну складову хімічного зв'язку, повністю підтвердив наведені вище результати. Внаслідок електростатичної взаємодії і складної кристалічної структури хімічний зв'язок у твердих розчинах CdZnSb має чітко виражений іонно-ковалентний анізотропний характер. При цьому концентраційна залежність величини P_x -складової для підгратки кадмію проходить через мінімум і далі виходить на насичення, характерне для ZnSb. Водночас ця ж складова гібридної функції у підгратці Zn дає максимум. Це свідчить про наявність метастабільних станів у твердих розчинах CdZnSb, які будуть приводити до зміни з часом властивостей цих кристалів.

Що стосується P_y -складової гібридних орбіталей CdZnSb (рис. 3), то з ростом концентрації Zn вона спадає за абсолютною величиною для орбіталі $\varphi^{(2)}$ і зростає для орбіталей $\varphi^{(3)}$, і зростає для орбіталі $\varphi^{(5)}$. P_y -складові для орбіталі $\varphi^{(5)}$ у підгратці Zn та підгратці Cd ведуть себе по різному, як і у випадку P_x -складової гібридних орбіталей.

Отже, аналіз отриманих результатів показав, що в твердих розчинах CdZnSb в міру зростання процентного вмісту Zn відбуваються зміни у кристалічній гратці, що й є причиною зміни фізичних властивостей та їх анізотропії. Одним з "інструментів", виявлення прояву цих змін, є запропонований у праці [7] і використаний в даній роботі, підхід до розрахунку гібридних орбіталей шляхом розв'язання оберненої задачі. Це дає можливість прослідкувати за змінами різних факторів при змінах процентного складу Zn в твердих розчинах CdZnSb, що зумовлюють перерозподіл електронної густини на хімічних зв'язках не лише в іонних та ковалентних кристалах, а й в цілій низці твердих розчинів, які володіють зв'язками, що займають проміжне положення. Саме завдяки перерозподілу електронної густини на хімічних зв'язках такі речовини можуть змінювати свої властивості: набувати високої міцності, твердості, мати високі температури плавлення, змінювати анізотропію фізичних властивостей.

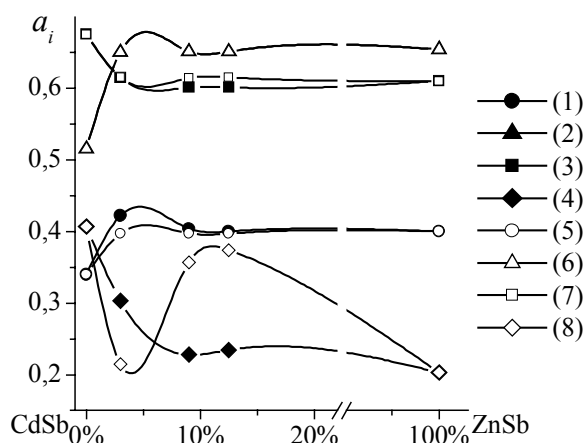


Рис. 1. Концентраційна залежність s-складових гібридних орбіта лей в CdZnSd: 1 – $\varphi_{Cd_1}^{(1)}$, 2 – $\varphi_{Cd_1}^{(2)}$, 3 – $\varphi_{Cd_1}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Cd_1}^{(4)}$, 5 – $\varphi_{Zn_1}^{(1)}$, 6 – $\varphi_{Zn_1}^{(2)}$, 7 – $\varphi_{Zn_1}^{(3)}$, 8 – $\varphi_{Zn_1}^{(4)}$

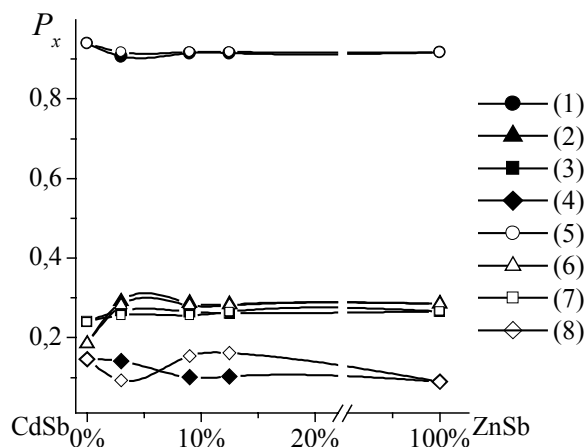


Рис. 2. Концентраційна залежність P_x -складових гібридних орбіта лей в CdZnSd: 1 – $\varphi_{Cd_1}^{(1)}$, 2 – $\varphi_{Cd_1}^{(2)}$, 3 – $\varphi_{Cd_1}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Cd_1}^{(4)}$, 5 – $\varphi_{Zn_1}^{(1)}$, 6 – $\varphi_{Zn_1}^{(2)}$, 7 – $\varphi_{Zn_1}^{(3)}$, 8 – $\varphi_{Zn_1}^{(4)}$

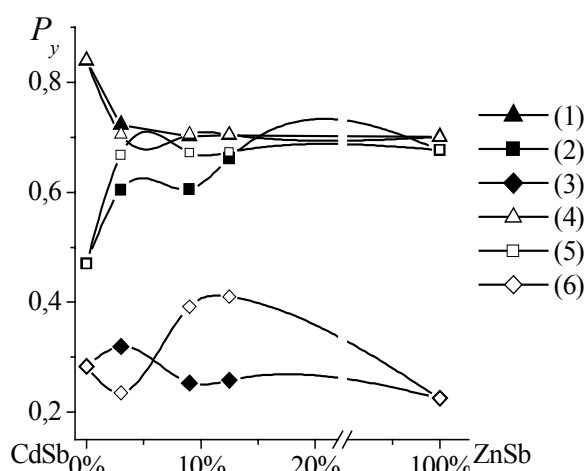


Рис. 3. Концентраційна залежність P_y -складових гібридних орбіта лей в CdZnSd: 1 – $\varphi_{Cd_1}^{(2)}$, 2 – $\varphi_{Cd_1}^{(3)}$, 3 – $\varphi_{Cd_1}^{(4)}$, 4 – $\varphi_{Zn_1}^{(2)}$, 5 – $\varphi_{Zn_1}^{(3)}$, 6 – $\varphi_{Zn_1}^{(4)}$

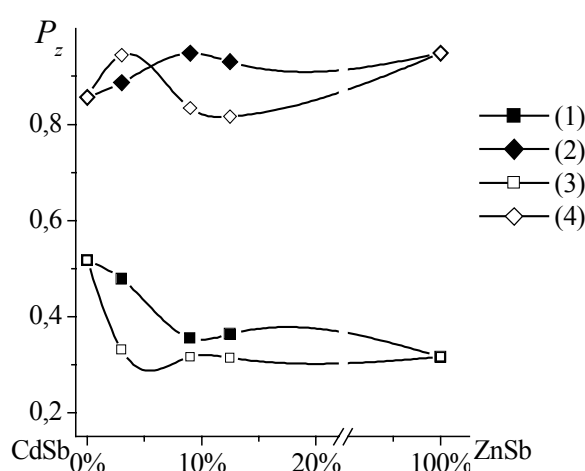


Рис. 4. Концентраційна залежність P_z -складових гібридних орбіта лей в CdZnSd: 1 – $\varphi_{Cd_1}^{(3)}$, 2 – $\varphi_{Cd_1}^{(4)}$, 3 – $\varphi_{Zn_1}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Zn_1}^{(4)}$

Висновки

1. В роботі отримано аналітичні вирази для нееквівалентних гібридних орбіталей, що описують хімічний зв'язок у кристалах CdSb–ZnSb та розраховано зміни до хімічного зв'язку, зумовлені утворенням твердих розчинів різного процентного складу.

2. Проведено аналіз гібридних орбіталей для твердих розчинів різного складу. Встановлено взаємозв'язок між властивостями (макроскопічними) та їх анізотропією з перерозподілом електронної густини на хімічних зв'язках.

3. Встановлено, що використаний в роботі підхід, може бути успішно використаний для пояснення тих процесів, що відбуваються при формуванні хімічних зв'язків у кристалах твердих розчинів CdZnSb і отримання можливих варіантів їх зміни в заданому напрямку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Г., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$. – М.: Наука, 1978.
2. Блэквелл Дж. Антимониды кадмия и цинка // Материалы, используемые в полупроводниковых приборах.

- рах / Под ред. К. Хогарта. – М.: Мир, 1968. – С.245-270.
3. Балазюк, В.Н., Грицюк Б.М., Дропак Л.С., Лотоцький В.Б., Новіков С.М., Раренко А.І. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи CdSb–ZnSb // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 112: Фізика. Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2001. – С.71-74.
 4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – М.: Высшая школа, 1979.
 5. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. – М.: Наука, 1976.
 6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1968.
 7. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. – Чернівці: Прут, 1999.