

© 2000р. П.І.Бабій, О.М.Маник\*

Чернівецький торговельно-економічний інститут, Чернівці

\*Інститут термоелектрики НАН України, Чернівці

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І СИЛОВІ СТАЛІ МІКРОСКОПІЧНОЇ ТЕОРІЇ У CdTe

Проведено дослідження силових сталей мікроскопічної теорії і їх впливу на формування кристалічної структури у CdTe.

The work with exploration of the force constants of the microscope Theory and their influence on the forming structure of the crystal CdTe was carried out.

В якості об'єкта дослідження вибрано CdTe. Це зумовлено тим, що CdTe – типовий представник сполук  $A^2B^6$ , кристалографія яких ускладнюється їх здатністю кристалізуватися у різних поліморфних модифікаціях [1]. Ці сполуки можуть належати до двох основних структурних типів – кубічної структури сфалериту та гексагональної структури вюрциту, для яких характерний тетраедричний розподіл атомів у елементарній комірці. Вони також утворюють ряд близьких за структурою політипів, які також характеризуються тетраедричним розміщенням атомів і по суті є похідними структурами цинкової обманки та вюрциту. Деякі сполуки під впливом тиску можуть переходити у структуру з октаедричним розміщенням атомів, і хоча ці фази при звичайних умовах нестійкі, у деяких випадках вони можуть існувати при низьких температурах.

Відомо [1], що CdTe переходить у структуру NaCl при тисках у межах 30 Кбар. Перехід від тетраедричної до октаедричної координації супроводжується зменшенням об'єму на 20%. Досить легко перетворення структури NaCl у структуру ZnS пов'язують з тим, що аніони в обох структурах розміщені у щільній кубічній упаковці, а перехід супроводжується простим переміщенням катіонів із октаедричних пустот кам'яної солі в одну із двох суміжних тетраедричних пустот і не вимагає перерозподілу аніонної підґратки. Питання хімічного зв'язку сполук  $A^2B^6$  розглядалось у працях [2,3]. Для більшості сполук  $A^2B^6$  характерний змішаний тип зв'язку, що має як іонну, так і ковалентну складові. Хоча ряд авторів дають різний якісний опис кристалічних зв'язків, на даний час відсутня кількісна теорія. У залежності від характеру розгляду, підкреслю-

ється та чи інша особливість зв'язку, а іноді для однієї і тієї ж сполуки використовують різний опис. Тому розв'язання проблеми хімічного зв'язку значно залежить від наших представлень про ефективні заряди, можливостей їх точного визначення, проведення комплексних досліджень ряду фізичних властивостей досліджуваних речовин (фононних спектрів, магнітної сприйнятливості, зсуву лінії поглинання ядерного магнітного резонансу і інших). Питання хімічного зв'язку також тісно пов'язано з дефектами і радіаційною стійкістю сполук  $A^2B^6$ . Між точковими дефектами всередині твердої фази і тим станом, при якому утворюється ще одна макроскопічна фаза у гетерогенній системі, існують ще й проміжні дефекти. Саме по собі утворення ще однієї фази вимагає на першому етапі утворення цілих комплексів структурних дефектів. Вони можуть створюватись як термічним способом, так і в результаті опромінення ядерними частинками. Аналіз ядерних реакцій, що протікають при взаємодії теплового нейтрона з CdTe показав, що у CdTe утворюються великі концентрації дефектів у підґратці Cd [1]. У зв'язку з цим важливу інформацію про природу хімічного зв'язку може дати аналіз пружних постійних і характеристик динаміки ґратки вихідних компонентів при дослідженні процесу формування кристалічної структури CdTe. Така постановка задачі вимагає комплексного розгляду пружних властивостей і силових характеристик динаміки ґратки. Опис силових постійних мікроскопічної теорії у кристалах Cd, Te, CdTe проводився у наближенні центральних сил і взаємодії найближчих сусідів. Таке допущення приводить до співвідношень Коші у випадку кубічної упаковки,

тоді як для щільної гексагональної це не має місця. Крім того, при такому підході необхідно було врахувати зміщення і деформацію елементарної комірки як цілого, що накладає додаткові умови на рівняння, які зв'язують пружні модулі  $c_{im,nk}$ , силові постійні рівнянь руху у мікроскопічній теорії  $\tilde{c}_{ik,mn}$  і постійні  $\delta\tilde{c}_{in,mk}$ , що відображають симетризований внесок від внутрішніх рухів. Перехід від коефіцієнтів  $\delta\tilde{c}_{in,mk}$  до  $c_{im,nk}$  проводиться способом, описаним у [4].

При розрахунках компонент силової матриці у кристалах Cd на відміну від класичного підходу [4], коли вираз для пружних модулів записують через мікроскопічні характеристики  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$  ( $\tilde{c}_{\alpha\beta}$  – це ті самі  $\tilde{c}_{ik,mn}$ , записані у позначеннях Фойгта [4]) і розраховують їх, виходячи із мікроскопічної теорії, у даній роботі розв'язано обернену задачу: по експериментальних даних пружних модулів і постійних ґратки кадмію, наведених у [4], згідно [5] було розраховано компоненти силової матриці у кристалах кадмію. Далі, за відомими значеннями силових сталей і з допомогою таблиць, приведених у [4], були знайдені  $\tilde{c}_{ij}$  і  $\delta\tilde{c}_{ij}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{11} &= 11,38 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{33} &= 4,69 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \tilde{c}_{44} &= 1,56 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{66} &= 3,866 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \tilde{c}_{12} &= 3,672 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{13} &= 3,83 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & (1) \\ \delta\tilde{c}_{11} &= -0,38 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \delta\tilde{c}_{66} &= 0,386 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \delta\tilde{c}_{12} &= 0,37 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \delta\tilde{c}_{33} &= \delta\tilde{c}_{44} = \delta\tilde{c}_{13} = 0. \end{aligned}$$

Аналогічні розрахунки проведені для кристалів телуру:

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{11} &= 3,39 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{33} &= 7,22 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \tilde{c}_{44} &= 3,54 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{66} &= 1,209 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \tilde{c}_{12} &= 0,7818 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \tilde{c}_{13} &= 2,5 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & (2) \\ \delta\tilde{c}_{11} &= 0,113 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \delta\tilde{c}_{66} &= 0,134 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ \delta\tilde{c}_{12} &= 0,078 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & \delta\tilde{c}_{33} &= \delta\tilde{c}_{44} = \delta\tilde{c}_{13} = 0. \end{aligned}$$

Експериментальні значення пружних модулів і постійних ґратки для розрахунків взяті із роботи [6].

Із зіставлення результатів (1) і (2) випливає, що характеристики динаміки ґратки вихідних компонентів відрізняються принципово і тому

нема підстав вважати, що синтезований матеріал матиме структуру одного із компонентів. Крім того, особливість гексагональної упаковки, згідно [4], полягає у тому, що у ній характерні невеликі відхилення у сторону збільшення чи вкорочення гексагональної осі  $C$ , і коли відношення гексагональних осей  $c/a = \sqrt{3}$ , то ми вже маємо справу не з гексагональною, а з ГЦК структурою, в якій гексагональна вісь  $C$  спрямована вздовж просторової діагоналі. На наш погляд, такі особливості кристалічної структури вихідних компонентів повинні привести до того, що у кристалах CdTe реалізується проміжна кристалічна структура з упаковкою між щільною кубічною і гексагональною. Для з'ясування цього питання проведено дослідження силових постійних у кристалах CdTe.

Згідно з [1] CdTe кристалізується у структурі цинкової обманки –  $a=6,4822 \pm 0,0051 \text{ \AA}$ . Тензор  $\tilde{c}_{ik,mn}$  у кубічних кристалах може бути записаний у вигляді:

$$\tilde{c}_{ik,mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum_h \Phi_{ik}^h (Ah)_m (Ah)_n. \quad (3)$$

У випадку структури ГЦК вид силової матриці у наближенні найближчих сусідів, згідно [4], –

$$\Phi_{ik}^{(110)} = \begin{vmatrix} \beta & \gamma & 0 \\ \gamma & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{vmatrix}, \quad (4)$$

де  $\alpha, \beta, \gamma$  – параметри, які можуть бути виражені через три незалежні пружні постійні, а  $V_z = a^3/4$  – частина об'єму елементарної комірки, що припадає на один атом;  $A$  – матриця, що задає положення ядра в ґратці.

Сумування у формулі (3) поширюється на всі дванадцять найближчих сусідів атома, розміщеного у початку координат ( $h=0$ ). У результаті сумування приходимо до такого результату:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{c}_{11} &= -\frac{4\beta}{a}, \\ \tilde{c}_{12} &= -\frac{2(\alpha+\beta)}{a}, \\ \tilde{c}_{44} &= -\frac{2\gamma}{a}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Взаємозв'язок між коефіцієнтами  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$  і пружними модулями  $c_{\alpha\beta}$  згідно з [4] такий

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \tilde{c}_{11}, \\ c_{12} &= 2\tilde{c}_{44} - \tilde{c}_{12}, \\ c_{44} &= \tilde{c}_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

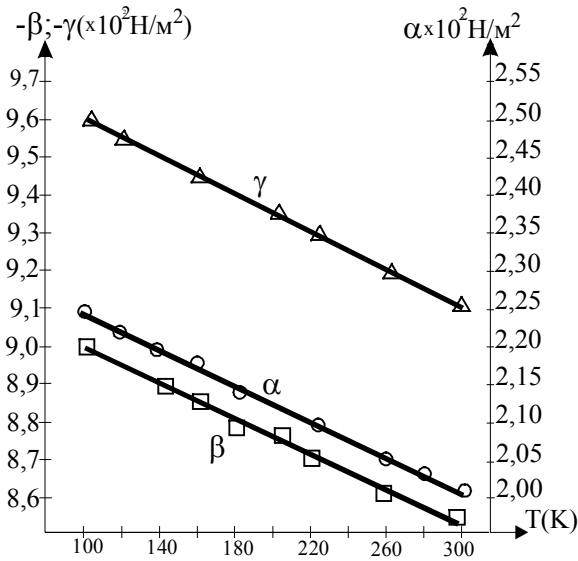


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнтів  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

Підставляючи (5) у (6) і розв'язуючи систему рівнянь відносно  $\alpha, \beta, \gamma$  отримуємо:

$$\left. \begin{aligned} -\beta &= \frac{a}{4} c_{11}, \\ -\alpha &= \frac{a}{4} (2c_{44} - c_{11}), \\ -\gamma &= \frac{a}{4} (c_{12} + c_{44}). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Використовуючи температурну залежність пружних модулів [1], знайдено залежність коефіцієнтів пружності  $\alpha, \beta, \gamma$  від температури (рис.1). Як видно з рис.1, ця залежність має монотонний характер і з неї не випливає ніяких висновків про природу взаємодії і хімічний зв'язок. Тому для з'ясування цих питань розглянуто наближення виключно центральних сил між найближчими  $f$  і другими сусідами  $f'$ . Згідно з [4] у такому наближенні маємо:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{2f}{a} + \frac{4f'}{a}, & f &= ac_{44}, \\ c_{12} = c_{44} &= \frac{f}{a}, & f' &= \frac{a}{2}(c_{11} - c_{12} - c_{44}). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Підставляючи експериментальні значення  $a$  і  $c_{ij}$  з [1], знайдено силові постійні  $f$  і  $f'$ . Використовуючи далі температурну залежність  $c_{ij}$ , знайдено  $f'/f$  як функцію від температури, яка наведена на рис.2.

Як впливає з роботи [4], відношення  $f'/f$  є мірою спадання взаємодії з віддаленням сусідів, а специфічна температурна залежність, швидше за все, може вказувати на наявність надгратки.

Згідно [7] надгратками прийнято називати твердотільні структури, в яких на електрон, крім періодичного потенціалу кристалічної ґратки, діє додатковий потенціал, також періодичний, але з періодом, що перевищує постійну ґратки. Наявність такого потенціалу істотно змінює енергетичний спектр, завдяки якому надгратки набувають ряд специфічних властивостей, які відсутні у однорідних зразках

Накладання на кристалічний потенціал додаткового потенціалу надгратки з більшим періодом приводить до розбиття енергетичного спектра вихідного кристала біля країв зон на вузькі мінізони. Провідність уздовж осі надгратки при вузьких міжзонах дуже мала і спадає з ростом температури. Нелінійні явища у височастотній провідності проявляються у надгратках при значно менших потужностях сигналу, аніж у звичайних кристалах. Із наведеного вище випливає, що за цілим рядом характеристик CdTe може бути віднесений до структури надгратки. Сюди треба також віднести і праці [8-11], де досліджувались динаміка утворення кластерів домішкових іонів, спектри люмінесценції екситонного відбивання, спектри домішкового поглинання і фотогальванічного струму легованих кристалів CdTe. Крім того, якщо проаналізувати структуру вихідних компонентів Cd, Te і CdTe, їх хімічний зв'язок, умови його формування, то можна прийти до висновку, що CdTe не є ідеальною структурою ГЦК, а має свою специфіку, що відбивається як у залежності фізичних властивостей від умов синтезу, так і ряду інших факторів, які характеризують дану сполуку як надгратку. У цілому CdTe – це об'єкт, який вимагає подальшого детального дослідження – не лише експериментального, але й теоретичного, що дало б відповідь на питання, пов'язані як з природою хімічного зв'язку так і умовами синтезу матеріалу на базі CdTe із заданими властивостями.

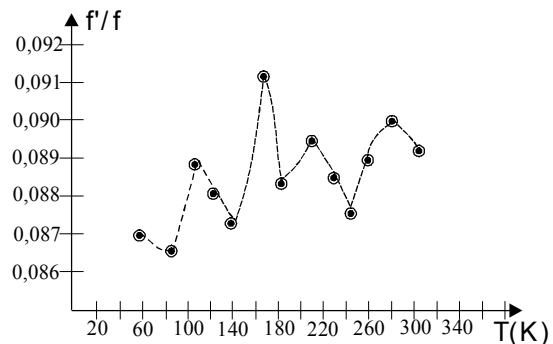


Рис. 2. Температурна залежність  $f'/f$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баранский П.И., Клочков В.П., Потикевич И.В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. - Киев: Наукова думка, 1975.
2. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. - М.: Высшая школа, 1970.
3. Aven M., Prenek J.S. Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Перевод под ред. С.А.Медведева. - М: Мир, 1970.
4. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. - М.-Л.: Госиздат физ.-мат. литературы, 1963.
5. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. - Чернівці: Прут, 1999.
6. Gene Simons Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties // J.Grand.Res.Center. - 1965. - **34**, No.1. - P.269.
7. Шик А.Я. Сверхрешетки - периодические полупроводниковые структуры // ФТП. - 1974. - **8**, вып.10. - С.1841-1864.
8. Слынько В.В., Иванчук Р.Д., Бабий П.И. и др. Магнитные свойства CdTe, легированного хромом // УФЖ. - 1981. - **26**, № 6. - С.951-954.
9. Бабий П.И., Слынько В.В., Гнатенко Ю.Т., Букивский Л.Н. Изозлектронные примеси замещения S и Tl в CdTe // ФТП. - 1990. - **24**, вып.8. - С.1444-1448.
10. Слынько В.В., Бабий П.И., Гамерник Р.В., Гнатенко Ю.П. Состояние примеси никеля в теллуриде кадмия // ФТП. - 1994. - **28**, вып.3. - С.506-509.
11. Гнатенко Ю.П., Фарина И.А., Гамерник Р.В., Крочук А.С., Бабий П.И. Оптические и фотоэлектрические свойства CdTe:Fe и  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  // ФТП. - 1993. - **27**, вып.10. - С.1639-1650.