

©2011 р. В.Р. Білинський-Слоило, А.Й. Савчук

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Чернівці

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ СИЛОВИХ І ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ Se, Te, Fe

Представлені математичні моделі силових та енергетичних характеристик, що пояснюють особливості хімічного зв'язку Se, Te, Fe та поліморфні перетворення цих елементів. Визначено силові й енергетичні характеристики досліджуваних матеріалів і показана можливість покращення їх кількісних та якісних характеристик.

Ключові слова: селен, телур, залізо, математичні моделі, хімічних зв'язок, характеристичні частоти, пружні модулі.

Представлены математические модели силовых и энергетических характеристик, которые объясняют особенности химической связи Se, Te, Fe и полиморфные превращения этих элементов. Определены силовые и энергетические характеристики исследуемых материалов, а также показана возможность улучшения их количественных и качественных характеристик.

Ключевые слова: селен, теллур, железо, математические модели, химическая связь, характеристические частоты, упругие модули.

The mathematical model of force and energy characteristics explains the peculiarities of Se, Te, Fe chemical bond and polymorphic transformations of these elements. The force and energy characteristics of the investigated materials were determined, and the possibilities of improving their quantity and quality characteristics were demonstrated.

Keywords: selenium, tellurium, iron, mathematical models, chemical connection, characteristic frequencies, elastic modules.

Вступ

Розвиток нанотехнологій дав поштовх до поглибленого вивчення молекулярно-кінетичних закономірностей формування кристалів. Це дає можливість наблизитись до вирішення проблеми теоретичного опису твердофазних перетворень та структурних змін у сплавах під час їх нагрівання вище критичних і охолодження до субкритичних температур з позицій хімічного зв'язку.

Особливої актуальності набули дослідження високотемпературних надпровідних і магнітних матеріалів на основі Se, Te, Fe. Саме тому в даній роботі проведені комплексні дослідження особливостей динаміки формування хімічного зв'язку цих елементів, як складових компонентів нових матеріалів за допомогою математичних моделей.

Розв'язок означеної проблеми веде до появи нових технологічних підходів отримання різних матеріалів нано- і мікроелектроніки з заданими властивостями. Отже,

метою даної роботи є дослідження силових та енергетичних характеристик хімічного зв'язку цих елементів в різних поліморфних модифікаціях.

Силові та енергетичні характеристики хімічного зв'язку Se, Te, Fe

Огляд праць показав [1], що телур володіє гексагональною кристалічною структурою з параметрами ґратки $a=4,457 \text{ \AA}$, $c=5,929 \text{ \AA}$, $c/a=1,33$. Однак, на відміну від ідеальних гексагональних структур реальний телур має додатково найменші міжатомні відстані, що складають $3,7919 \text{ \AA}$ і $2,8775 \text{ \AA}$.

Саме на основі цих даних були розраховані координати атомів елементарної комірки телуру і вираховані чисельні значення направляючих косинусів нееквівалентних зв'язків з осями координат, що дало можливість отримати систему рівнянь, в якій силові постійні $f^{(\ell)}$ ($1 \leq \ell \leq 5$) нееквівалентних зв'язків виражаються через пружні модулі телуру \tilde{C}_{ij} :

$$\left\{ \begin{aligned} f^{(1)} &= -0,9a\tilde{C}_{11} + 5,5a\tilde{C}_{12} - 4,8a\tilde{C}_{13} + \\ &+ 3,5a\tilde{C}_{14} + 4,8a\tilde{C}_{33} - 0,4a\tilde{C}_{44} - 10a\tilde{C}_{66}, \\ f^{(2)} &= 3,2a\tilde{C}_{11} - 5,6a\tilde{C}_{12} + 6,3a\tilde{C}_{13} - \\ &- 3,6a\tilde{C}_{14} - 6a\tilde{C}_{33} + 3,6a\tilde{C}_{44} + 2,8a\tilde{C}_{66}, \\ f^{(3)} &= -4a\tilde{C}_{11} - 1,9a\tilde{C}_{12} + 0,4a\tilde{C}_{13} - \\ &- 0,3a\tilde{C}_{14} - 0,4a\tilde{C}_{33} + 0,3a\tilde{C}_{44} + 2a\tilde{C}_{66}, \\ f^{(4)} &= 0,8a\tilde{C}_{11} + 3,4a\tilde{C}_{12} - 0,4a\tilde{C}_{13} + \\ &+ 2,3a\tilde{C}_{14} + 0,4a\tilde{C}_{33} - 2a\tilde{C}_{44} - 4,4a\tilde{C}_{66}, \\ f^{(5)} &= 1,4a\tilde{C}_{11} + 0,7a\tilde{C}_{12} + 1,1a\tilde{C}_{13} - \\ &- 1,1a\tilde{C}_{14} - 1,1a\tilde{C}_{33} + 1,1a\tilde{C}_{44} - 0,9a\tilde{C}_{66}. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Необхідні для розрахунку силових констант $f^{(\ell)}$ значення пружних модулів C_{ij} взяті з експериментальних даних [2], а згідно (1) коефіцієнти пружності окремих хімічних зв'язків становили:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 65 \text{ Н/м}, & f^{(2)} &= -59 \text{ Н/м}, \\ f^{(3)} &= -58 \text{ Н/м}, & f^{(4)} &= -12 \text{ Н/м}, \\ f^{(5)} &= 6 \text{ Н/м}. \end{aligned}$$

На основі отриманих результатів були проведені дослідження енергетичних характеристик телуру з урахуванням наявності нееквівалентних зв'язків. Розрахунок характеристичних частот зводився до знаходження матричних елементів динамічної матриці [3]. У результаті проведених обчислень отримано значення характеристичних частот:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 4,0243 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, & \omega_2 &= 3,0674 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \\ \omega_3 &= 2,5175 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, & \omega_4 &= 1,9084 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \\ \omega_5 &= 0,4237 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Отримані результати нами використані для оцінки характеристичних температур зв'язків, що описуються нееквівалентними гібридними орбіталями φ_ℓ ($1 \leq \ell \leq 5$):

$$\begin{aligned} T_1 &= 722,5 \text{ К}, & T_2 &= 684 \text{ К}, & T_3 &= 670 \text{ К}, \\ T_4 &= 648 \text{ К}, & T_5 &= 623 \text{ К}. \end{aligned}$$

Аналіз отриманих результатів показує, що на відміну від ідеальної гексагональної структури, де силові та енергетичні характеристики постійні $f^{(\ell)}$, ω_ℓ для всіх ℓ – однакові. У реальному телурі маємо "набір" $f^{(\ell)}$, ω_ℓ що вказує на наявність тонкої структури плавлення і кристалізації і вимагає деталь-

ного вивчення з позицій хімічного зв'язку.

Аналогічні дослідження силових та енергетичних характеристик були проведені для селену і заліза. Необхідні для силових констант $f^{(\ell)}$ селену значення пружних модулів C_{ij} були розраховані у праці [4]. Розраховані в такий спосіб коефіцієнти пружності $f^{(\ell)}$ селену становили:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= 71,2 \text{ Н/м}, & f^{(2)} &= 34,8 \text{ Н/м}, \\ f^{(3)} &= 25,3 \text{ Н/м}, & f^{(4)} &= -29,1 \text{ Н/м}, \\ f^{(5)} &= -5,8 \text{ Н/м}, \end{aligned}$$

а числові значення характеристичних частот:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 4,67 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, & \omega_2 &= 3,352 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \\ \omega_3 &= 2,522 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, & \omega_4 &= 2,25 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \\ \omega_5 &= 1,403 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \end{aligned}$$

відповідають наступним значенням характеристичних температур:

$$\begin{aligned} T_1 &= 490 \text{ К}, & T_2 &= 475 \text{ К}, & T_3 &= 465,7 \text{ К}, \\ T_4 &= 462,6 \text{ К}, & T_5 &= 453 \text{ К}. \end{aligned}$$

Що стосується силових та енергетичних характеристик хімічного зв'язку заліза, то в цьому випадку були враховані відхилення від ОЦК- та ГЦК-граток, що відповідають α - та γ -модифікаціям заліза.

Найменші міжатомні відстані реальних кристалічних ґраток цього елемента не відповідають найменшим міжатомним відстаням ідеальних ґраток, що призводить до деформації елементарної комірки. У цьому випадку складна кристалічна ґратка заліза представляється у вигляді зсунутих одна відносно одної простих підґраток.

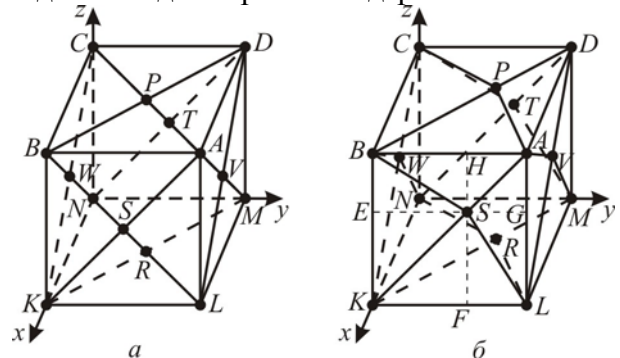


Рис. 1. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів: ідеальної ГЦК-ґратки заліза (а), реальної ГЦК-ґратки заліза (б) (перших сусідів: $r_1 = SA$, $r_2 = SB$, $r_3 = SL$, $r_4 = SK$ та других сусідів: $r_5 = 2 \cdot SH$, $r_6 = 2 \cdot SG$, $r_7 = AB$, $r_8 = 2 \cdot SE$, $r_9 = 2 \cdot SF$).

Таблиця 1. Міжатомні віддалі, силові постійні, характеристичні частоти і температури γ -Fe з ГЦК-граткою.

ℓ	$r_\ell, \text{Å}$	$f^{(\ell)}, \text{Н/м}$	$\omega_\ell \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_\ell, \text{К}$
1	2,41	75	5,7	1652
2	2,508	69,25	5,47	1584
3	2,6458	62,23	5,18	1501,8
4	2,7354	58,2	5,012	1452,62
5	3,3092	39,8	4,14	1200,7
6	3,50448	35,56	3,917	1135
7	3,637	32,93	3,77	1092,52
8	3,76952	30,65	3,64	1054
9	3,9648	27,7	3,46	1002

Таблиця 2. Міжатомні віддалі, силові постійні, характеристичні частоти і температури α -Fe з ОЦК-граткою

ℓ	$r_\ell, \text{Å}$	$f^{(\ell)}, \text{Н/м}$	$\omega_\ell \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_\ell, \text{К}$
1	2,41	54	4,8271	1400,9
2	2,435	52,9	4,78	1385,7
3	2,4598	51,8	4,73	1371,6
4	2,508	49,86	4,638	1346
5	2,532	48,9	4,59	1332,6
6	2,5559	47,857	4,54	1318
7	2,69831	43	4,3	1249,68
8	2,86645	38,08	4,05	1175,66
9	3,03459	34	3,83	1111,9
10	3,99394	19,6	2,9	843,54
11	4,1136	18,53	2,828	820,24

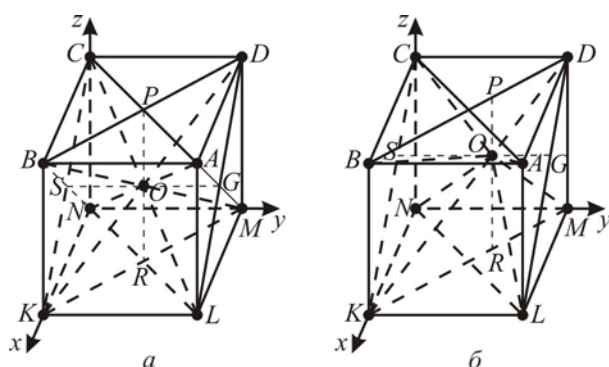


Рис.2. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів: ідеальної ОЦК- гратки заліза (а), реальної ОЦК- гратки заліза (б) (перших сусідів: $r_1=OD, r_2=OC, r_3=OL, r_4=OK, r_5=OA, r_6=OB, r_7=OM, r_8=ON$ та других сусідів: $r_9=2 \cdot OP, r_{10}=2 \cdot OR, r_{11}=2 \cdot OG, r_{12}=2 \cdot OS, r_{13}=AB$).

Ідеальна і реальна ГЦК-модифікації заліза приведені на рис.1, а відповідні міжатомні відстані (в наближенні перших та других сусідів), силові та енергетичні характеристики та характеристичні температури наведені у таблиці 1.

Аналогічно проведено оцінку силових та енергетичних параметрів хімічного зв'язку α -заліза. Результати розрахунків наведені в таблиці 2, а схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків на рис.2.

Як впливає з наведених даних, поліморфні перетворення кристалів телуру відбуваються при деяких, характерних саме цій сполуці, значеннях температури, внаслідок чого виникають зміни хімічного зв'язку, кристалічної структури, а відповідно і фізичних властивостей кристалів телуру [5].

Це дало змогу запропонувати оригінальну технологію монокристалів телуру, що складається з етапів завантаження наважки, подальшої перекристалізації при $T_1=722,5 \text{ К}$, після чого в залежності від призначення матеріалу (його застосування як елементів оптичної, лазерної, фото-, оптоелектронної, термоелектрики і інших галузей техніки) проводять певний температурний відпал.

Якщо цей матеріал призначений для деталей напівпровідникової електроніки, то в цьому випадку проводять двоступеневий високотемпературний відпал при температурах $T_2=684 \text{ К}$ та $T_3=670 \text{ К}$. Це веде до якісного утворення другого і третього складових хімічного зв'язку φ_2 і φ_3 , що обумовлює високу структурну досконалість отриманих кристалів та відповідних деталей на їх основі [6].

Якщо матеріал призначений для виготовлення деталей, які повинні мати підвищену механічну міцність, то крім вищезначеного відпалу проводять ще й додатковий двоступеневий низькотемпературний відпал при температурах $T_4=648 \text{ К}$ і $T_5=623 \text{ К}$. Це підвищує якість складових хімічного зв'язку тонкої структури φ_4 і φ_5 , що обумовлює збільшення механічної міцності як монокристалів телуру, так і матеріалів на їх основі.

Проведені дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах селену дали можливість запропонувати принципово нове вирішення процесу отримання монокристалів селену, який складається з етапів завантаження наважки, її направленої перекристалізації при температурі $T_1=490 \text{ К}$ і подаль-

шого температурного відпалу. Причому, якщо цей матеріал призначений для деталей напівпровідникової електроніки, то проводять температурний відпал при температурах $T_2=475$ К та/або $T_3=465,7$ К, а якщо необхідно задати механічні властивості, то відпал необхідно проводити при температурах $T_4=462,6$ К та/або $T_5=453$ К [7].

Результати дослідження особливостей хімічного зв'язку заліза дають можливість дослідити динаміку поліморфних перетворень заліза, що значно розширює можливості сучасної мікро- та нанотехнологій при створенні нових матеріалів електронної техніки.

Висновки

1. Проведені розрахунки силових та енергетичних характеристик кристалів селену, телуру і заліза. Побудовані проекції елементарних комірок досліджуваних матеріалів на площину. Виявлена їх "тонка" структура плавлення і кристалізації.

2. Проведена оцінка характеристичних температур коливної нестабільності селену, телуру та заліза. Показано, що вибір температур відпалу дозволяє в широких межах керувати динамікою формування хімічного зв'язку, з метою отримання матеріалів з прогнозованими властивостями.

3. Поліморфні перетворення заліза з ОЦК- і ГЦК-гратками пов'язані зі зміною кристалічної структури, електронної густини, які відображають зміни міжатомних відстаней, силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку та обумовлюють необхідні властивості створюваних нових матеріалів на його основі.

4. Отримані результати значно розширюють технологічні можливості мікро- і нанотехнологій при створенні нових напівпровідникових, надпровідних і магнітних матеріалів електронної техніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Телур и телуриды. – М.: Наука, 1966.
2. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Київ: Наук. думка, 1982.
3. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. – Чернівці: Прут, 1999.
4. Savchuk A.I., Manuk O.M., Bilynskiy-Slotylo V.R. Chemical bond and elastic properties of selenium // Матеріали XIII міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем", 16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, 2011. - С.279.
5. Manik O.M., Gutsul I.V., Manik T.O., Savchuk A.I., Bilinsky-Slotylo V.R. Structure-energy peculiarities of Se, Te, Sb and Fe chemical bond // Journal of Thermoelectricity. – 2011. – 3. – P. 29-34.
6. Пат. 60529 Україна. Процес отримання монокристалів телуру / Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. // Опубл. 25.06.2011. – Бюл. №12.
7. Пат. 62628 Україна. Процес отримання монокристалів селену / Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. // Опубл. 12.09.2011. – Бюл. №17.