

©2011 р. О.М. Маник, І.В. Гуцул, Т.О. Маник

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

СИЛОВІ І ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ Cd, Zn, Sb

Наведені результати розрахунків силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку Cd, Zn, Sb, що пояснюють динаміку формування хімічного зв'язку та поліморфні перетворення сполук на основі цих елементів.

Ключові слова: математичні моделі, хімічних зв'язок, характеристична частота, характеристична температура, пружні модулі.

Представлены результаты расчетов силовых и энергетических характеристик химической связи Cd, Zn, Sb, которые объясняют динамику формирования химической связи и полиморфные превращения соединений на их основе.

Ключевые слова: математические модели, химическая связь, характеристическая частота, характеристическая температура, модули упругости.

The results of calculations of force and energy characteristics of the Cd, Zn, Sb chemical bonds are presented which explain the dynamics of the formation of chemical bonds and polymorphic transformations of compounds based on these elements.

Keywords: mathematical models, chemical connection, characteristic frequencies and temperatures, elastic modules.

Об'ємні мікро- і наноструктури на основі $Cd_{1-x}Zn_xSb$ ($0 \leq x \leq 1$) – перспективні напівпровідникові матеріали оптичного, сенсорного і електронного приладобудування [1, 2]. Запити на ці матеріали постійно випереджають реальні можливості матеріалознавства. Причина цього в природі цих кристалів (особливо вихідних елементів), для яких неконтрольовані умови їх кристалізації недостатньо досліджені.

Можливість взаємних переходів структурних типів у кристалах геометрично представляється як зсувом або розтягом (стиском) в певних кристалографічних напрямках, або чергуванням атомних шарів, так і утворенням різновидів шаруватих структур. Крім того, поліморфні модифікації відрізняються щільністю атомів ідентичних площин кристалічної ґратки, типом структури і об'ємом міжвузлів. Зміна цих характеристик впливає на хімічні, магнітні, електричні і механічні властивості [3].

Якісне уявлення про поліморфні перетворення пояснює ряд фізичних властивостей досліджуваних матеріалів. Однак, для створення нових матеріалів на їх основі із заданими параметрами необхідна інформація про фізико-хімічні і технологічні можливості Cd, Zn, Sb з урахуванням залежності поліморфних перетворень від природи хімічного зв'язку.

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

Сучасні наука і техніка висувають жорсткі вимоги до матеріалів на основі Cd, які використовуються в різних областях електроніки, оптики, приладобудуванні, машинобудуванні [4-6]. Як відомо [7], кадмій кристалізується в гексагональному щільному упакованні і утворює спіральні ланцюжки. Між атомами в ланцюжках ковалентний зв'язок, а між ланцюжками – металевий.

Установлено [8-10], що параметри ґратки кадмію $a=2,98 \text{ \AA}$, $c=5,62 \text{ \AA}$ ($c/a=1,88$), а найменші відстані між атомами в ланцюжках $3,69 \text{ \AA}$ і $2,99 \text{ \AA}$.

На відміну від ідеальних гексагональних структур, в яких відстані між атомами одна-

кові, "реальний" кадмій характеризується наявністю різних міжатомних відстаней, що визначають його кристалічну структуру, фізико-хімічні властивості, поліморфні перетворення і фазові переходи. Саме на основі даних "реальної" структури були розраховані координати атомів елементарної комірки. Результати розрахунків наведені в таблиці 1, а позначення атомів – на рис.1.

Це дало можливість отримати систему рівнянь, у якій силові постійні $f^{(\ell)}$ ($1 \leq \ell \leq 5$) нееквівалентних зв'язків виражаються через пружні модулі C_{ij} :

$$\begin{cases} f^{(1)} \cdot a^{-1} = -1,904 \cdot C_{11} + 6,635 \cdot C_{12} - \\ - 0,8097 \cdot C_{13} - 4,227 \cdot C_{33} + 1,671 \cdot C_{44}, \\ f^{(2)} \cdot a^{-1} = -0,1487 \cdot C_{11} + 4,3599 \cdot C_{12} - \\ - 0,5345 \cdot C_{13} - 0,3607 \cdot C_{33} + 1,0704 \cdot C_{44}, \\ f^{(3)} \cdot a^{-1} = 2,142 \cdot C_{11} - 6,3072 \cdot C_{12} + \\ + 0,4506 \cdot C_{13} + 0,7378 \cdot C_{33} - 9,0242 \cdot C_{44}, \\ f^{(4)} \cdot a^{-1} = 0,4774 \cdot C_{11} - 3,0151 \cdot C_{12} + \\ + 1,9502 \cdot C_{13} - 0,8417 \cdot C_{33} - 3,8713 \cdot C_{44}, \\ f^{(5)} \cdot a^{-1} = 7,0311 \cdot C_{11} - 20,5037 \cdot C_{12} - \\ - 4,102 \cdot C_{13} + 0,86283 \cdot C_{33} + 8,21499 \cdot C_{44}. \end{cases}$$

Визначені так силові постійні використовувалися для розрахунку енергетичних параметрів Cd (в нашому випадку характеристичних частот коливань атомів окремих хімічних зв'язків) і відповідних значень температур коливної нестабільності. Одержані результати наведені в таблиці 2.

Таблиця 1. Координати атомів елементарної комірки Cd.

Cd	x	y	z
1	0	2,979	0
2	2,579	1,489	0
3	2,579	-1,489	0
4	0	-2,98	0
5	-2,579	-1,489	0
6	-2,579	1,489	0
1'	1,066	1,846	3,014
2'	1,066	-1,846	3,014
3'	-2,131	0	3,014
1''	-0,863	1,495	-2,441
2''	1,726	0	-2,441
3''	-0,863	-1,495	-2,441

Таблиця 2. Чисельні значення характеристичних частот ω_ℓ і температур T_ℓ .

φ_ℓ	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
$\omega_\ell, 10^{12}$ Гц	42,26	34,5	23,19	18,99	16,43
T_ℓ, K	594	521,8	416	378	353

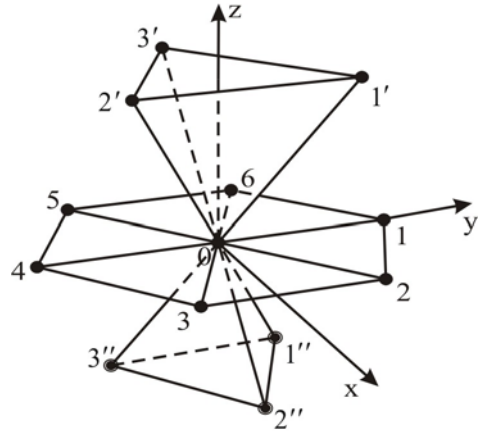


Рис. 1. Схема елементарної комірки кадмію.

Аналіз отриманих результатів показує, що поліморфні перетворення кадмію відбуваються не лише при $T_5=353$ К, але й при більш високих характеристичних температурах (T_1-T_4) з відповідними змінами міжатомної взаємодії, яка визначає як фізичні властивості самого кадмію, так і властивості сполук на його основі.

Аналогічні дослідження силових і енергетичних характеристик були проведені для Zn і Sb. Вважається [9, 10], що кристалічна гратка цинку має гексагональну щільноупаковану структуру. Водночас відомо, що "реальний" цинк на відміну від ідеальної кристалічної структури має різні міжатомні відстані і найменші віддалі в ланцюжках складають 2,6468 Å і 2,9127 Å.

Врахування цих додаткових факторів проводилось шляхом розв'язання оберненої задачі: за експериментальними даними параметрів гратки і найменшими міжатомними відстанями встановлено координати атомів у елементарній комірці цинку. Результати розрахунків наведені в таблиці 3, а позначення атомів аналогічні, як у випадку Cd.

Далі побудовано відповідну систему рівнянь, що виражає зв'язок силових постійних $f^{(\ell)}$ ($1 \leq \ell \leq 5$) нееквівалентних зв'язків і пружних модулів C_{ij} . Необхідні для розрахунку $f^{(\ell)}$ значення C_{ij} взяті з праці [11]:

$$C_{11}=15,825 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, C_{12}=3,151 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ C_{13}=4,744 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, C_{33}=6,16 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\ C_{44}=4 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2.$$

Отримані значення $f^{(\ell)}$ дали змогу провести розрахунки характеристичних частот і температур коливної нестабільності хімічних зв'язків (таблиця 4).

Отже, проведені нами розрахунки силових і енергетичних характеристик нееквівалентних зв'язків Zn за допомогою марема-

Таблиця 3. Координати атомів елементарної комірки Zn.

Zn	x	y	z
1	0	2,664	0
2	2,307	1,332	0
3	2,307	-1,332	0
4	0	-2,664	0
5	-2,307	-1,332	0
6	-2,307	1,332	0
1'	0,64	1,11	2,616
2'	0,64	-1,11	2,616
3'	-1,281	0	2,616
1''	-0,628	1,088	-2,33
2''	1,256	0	-2,33
3''	-0,628	-1,088	-2,33

Таблиця 4. Чисельні значення силових постійних $f^{(\ell)}$, характеристичних частот ω_{ℓ} і температур T_{ℓ} кристалів Zn.

Φ_{ℓ}	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
ω_{ℓ}, T_{ℓ}					
$f^{(\ell)}, \text{Н/м}$	62	-51	-45	-40	15
$\omega_{\ell}, 10^{13} \text{ Гц}$	6,29	4,97	3,32	2,65	2,44
$T_{\ell}, \text{К}$	692,5	617,3	523,4	485,5	473

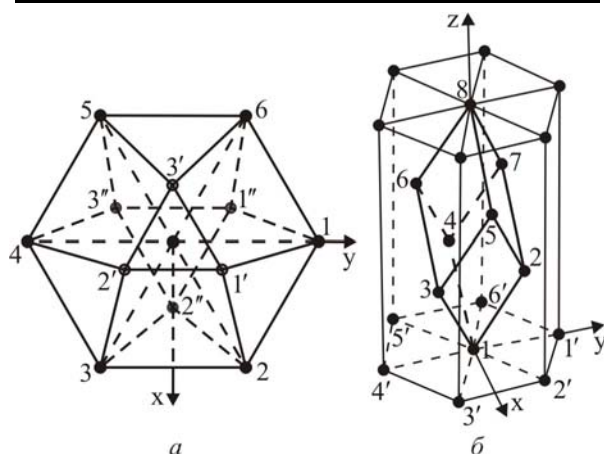


Рис. 2. Схема елементарних комірок: а) – гексагональної ($r_1=R_{01}, r_2=R_{01}, r_3=R_{11}, r_4=R_{11}, r_5=R_{01}, r_6=R_{13}, r_7=R_{12}, r_8=R_{14}, r_9=R_{13}$); б) – ромбоїдричної ($r_1=R_{23}, r_2=R_{11}, r_3=R_{12}, r_4=R_{21}, r_5=R_{23}, r_6=R_{24}, r_7=R_{15}, r_8=R_{52}, r_9=R_{51}, r_{10}=R_{56}, r_{11}=R_{18}$) модифікацій сурми.

тичних моделей пояснюють "тонку" структуру плавлення і кристалізації, поліморфні перетворення і ведуть до вибору технологічних розв'язків для нових матеріалів із заданими властивостями [12].

Відомо, що сурма існує в чотирьох кристалічних модифікаціях при різних тисках, і в трьох аморфних. За нормальних умов стійкою є лише кристалічна, що має ромбоїдричну структуру з параметрами ґратки $a=4,5064 \text{ \AA}$, $\alpha=57,1^\circ$ і найменшими віддальми $3,3892 \text{ \AA}$ і $2,8775 \text{ \AA}$. Існує також гексагональна модифікація сурми з параметрами ґратки $a=4,307 \text{ \AA}$, $c=11,27 \text{ \AA}$ ($c/a=2,62$) [8-10]. Фізична природа їх виникнення на даний час не відома. Що стосується силових і енергетичних характеристик сурми, то в нашому випадку були враховані її гексагональна (рис.2а) і ромбоїдрична (рис.2б) модифікації.

Таблиця 5. Міжатомні віддалі, силові постійні, характеристичні частоти і температури гексагональної сурми.

ℓ	$r^{(\ell)}, \text{ \AA}$	$f^{(\ell)}, \text{ Н/м}$	$\omega_{\ell}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$T_{\ell}, \text{ К}$
1	2,8779	52	4,737	903
2	3,38924	37,5	4,023	767
3	3,8	29,8255	3,587	684
4	3,92935	27,886	3,47	660
5	4,307	23,2	3,164	603
6	5,18	16,046	2,63	501,35
7	5,48	14,34	2,4875	474,24
8	6,26	11	2,18	415,56
9	6,68	9,65	2,04	388,9

Таблиця 6. Міжатомні віддалі, силові постійні, характеристичні частоти і температури ромбоїдричної сурми.

ℓ	$r^{(\ell)}, \text{ \AA}$	$f^{(\ell)}, \text{ Н/м}$	$\omega_{\ell} 10^{13}, \text{ с}^{-1}$	$T_{\ell}, \text{ К}$
1	2,8775	55	4,872	928,735
2	3,3892	39,645	4,136	790
3	4,5064	22,406	3,11	597
4	4,6958	20,74	3	576,4
5	5,637	14,33	2,49	474,66
6	6,4433	11	2,18	415,57
7	7,9213	7,26	1,77	337,41
8	8,662	6,07	1,62	308,82
9	9,1884	5,4	1,53	291,66
10	9,7034	4,84	1,445	275,456
11	12,81	2,78	1,1	209,69

Як і у випадку Cd і Zn було знайдено між-атомні віддалі, силові постійні, характеристичні частоти і температури для гексагональної (таблиця 5), і ромбоєдричної (таблиця 6) модифікацій сурми.

Розглядані модифікації сурми мають відповідно дев'ять і одинадцять нееквівалентних зв'язків. Наявність цієї особливості веде до необхідності врахування зміни термодинамічного стану з одного боку і зумовлює появу нових можливостей формування необхідної поліморфної модифікації для формування необхідних параметрів створюваних кристалів [13].

Висновки

Проведені комплексні дослідження структури хімічного зв'язку кадмію цинку і сурми. Виявлена структура нееквівалентних хімічних зв'язків цих елементів, яка відповідає різним міжатомним віддалям елементарних комірок; проведені розрахунки силових і енергетичних характеристик хімічних зв'язків досліджуваних матеріалів.

Встановлено інтервали впорядкування і формування нееквівалентних хімічних зв'язків, що відповідають за поліморфні перетворення, а відповідно і за зміни фізичних властивостей Cd, Zn і Sb.

Отримані результати вказують на перспективу розглянутих технологічних напрямків, зумовлених "тонкою" структурою хімічних зв'язків реальних елементів (на відміну від їх ідеальних спрощених моделей) для створення матеріалів нано- і мікроелектроніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ащеулов А.А., Гуцул І.В., Маник О.Н., Манник Т.О.* Математические модели формирования химической связи твердых растворов CdSb-ZnSb // ТКЭА. – 2009. – 6(84). – С.56-59.
2. Пат. 50923 Україна. Процес створення об'ємних мікро- та наноструктур на основі низькосиметричних кристалів напівпровідникових сполук групи A^IVB^V / *Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О.* // опубл. 25.06.2010. – Бюл. №12.
3. *Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В.* Полупроводниковые соединения группы A^IVB^V . – М.: Наука, 1978.
4. *Ащеулов А.А., Гуцул І.В., Маник О.Н. и др.* Химическая связь в низкосимметричных кристаллах CdSb,ZnSb,Cd_xZn_{1-x}Sb и особенности их технологии // Неорган. матер. – 2010. – 46(6). – С. 649-655.
5. *Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Маренкин С.Ф. и др.* Получения и методы анализа высокочистого кадмия / *Материаловедение соединений группы A^IVB^V* . – Черновцы: ЧНУ, 1990.
6. *Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В.* Полупроводниковая электроника. Справочник. – Киев.: Наук. думка, 1975.
7. *Григоревич В.К.* Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988.
8. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Мисис, 2003.
9. *Дриц Н.Е.* Свойства элементов. – М.: Металлургия, 1985.
10. *Энциклопедия неорганических материалов.* – Киев: ГРУСЭ, 1977. Т.2.
11. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Киев: Наук. думка, 1982.
12. Пат. 62629 Україна. Процес отримання монокристалів цинку / *Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р., Гуцул І.В.* // опубл. 12.09.2011. – Бюл. №17.
13. *Ащеулов А.А., Маник О.Н., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Особенности химической связи сурьмы. Технологические аспекты // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2011. – 92(4). – С.39-42.