

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, д. ф.-м. н. И. В. ГУЦУЛ,
к. ф.-м. н. О. Н. МАНИК, Т. О. МАНИК

Украина, Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича
E-mail: manykto@rambler.ru

Дата поступления в редакцию
16.09 2009 г.

Оппонент д. т. н. А. А. ДРУЖИНИН
(НУ «Львовская политехника», г. Львов)

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CdSb–ZnSb

С помощью методов теории упругости и динамики кристаллической решетки разработаны математические модели формирования химической связи твердых растворов CdSb–ZnSb, показана возможность их применения для решения технологических задач.

Твердые растворы системы CdSb–ZnSb — перспективные полупроводниковые материалы оптического, сенсорного и электронного приборостроения [1–7]. Для получения материалов с прогнозируемыми свойствами необходимы исследования, результаты которых позволят управлять технологическими режимами. В настоящее время исследования в этом направлении носят в основном экспериментальный характер. В зависимости от режимов термообработки сплавы кадмия с сурьмой, так же как и цинка с сурьмой, кристаллизуются в соответствии со стабильной и метастабильной диаграммами состояния [1, с. 49–68]. При изучении твердофазных превращений особый интерес вызывают структурные изменения этих сплавов при нагреве выше критической точки и при охлаждении до субкритических температур. Такие исследования дают возможность приблизиться к решению проблемы теоретического описания процессов плавления и кристаллизации с позиций химической связи. Теоретические представления, используемые при анализе этих процессов [8], являются полуфеноменологическими и основываются на подгонке выбранной интерпретационной модели к результатам конкретных экспериментальных исследований. Это привело к тому, что в настоящее время отсутствует строгая микроскопическая теория неупорядоченных систем. Формирование основ такой теории вызвало необходимость расширения базы имеющихся теоретических разработок количественными расчетами, проведенными методами теории химической связи. Такой синтез позволит усовершенствовать классические схемы применения различных методов к решению проблем материаловедения $A^{IV}B^V$ с целью поиска технологических режимов получения материалов с прогнозируемыми свойствами.

Обзор ранних работ [2] показал, что антимониды кадмия и цинка кристаллизуются в ромбической сингонии. Структура CdSb (ZnSb) рассматривается как сильно деформированная структура алмаза, в кото-

рой каждый атом Sb тетраэдрически окружен тремя атомами Cd (Zn) и одним атомом Sb. Химическая связь в CdSb осуществляется посредством образования гибридных *sp*-орбиталей с атомами металла и связи Sb–Sb.

Общим недостатком всех этих работ является упрощенный анализ, проводимый с учетом какого-то одного фактора (например, координационной структуры вещества), поэтому имеющиеся качественные модели неполно отражают химическую связь в структуре CdSb (ZnSb). Строгое рассмотрение природы химической связи стало возможным лишь при всестороннем учете различных факторов, таких как координационная структура, электронная конфигурация атомов, межатомные расстояния и углы между направлениями связей в кристалле.

Впервые такое исследование химической связи проведено в [9], что позволило разработать молекулярную модель CdSb, в которой нашли отражение все перечисленные факторы, характеризующие химическую связь. Такая модель дает более полное представление о пространственном размещении связей, представляемых с помощью неэквивалентных гибридных орбиталей.

В то же время, для выяснения процессов, происходящих в исследуемом материале, необходимо знать закономерности, представляемые различными теориями, что требует объединения физических основ с теориями различных видов взаимодействий путем создания соответствующих молекулярных моделей исследуемых систем.

В настоящей работе поставлена задача проведения комплексного исследования динамики формирования химической связи в кристаллах твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}Sb$ методами теорий колебаний, упругости и молекулярных моделей.

Выбор в качестве объекта исследования твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}Sb$ обусловлен тем, что динамика формирования и особенности поведения химической связи в зависимости от их состава ранее практически не исследовались (за исключением работ [11, 12]).

В отличие от стандартных методов перехода от теории решетки к теории упругости, позволяющих рассчитать упругие постоянные с позиций микроскопической теории, в настоящей работе решена обратная задача: по экспериментальным данным [13] определены упругие модули, затем составлены и ре-

шены системы алгебраических уравнений, и с помощью молекулярных моделей определены компоненты силовой матрицы, используемые в микроскопической теории кристаллических решеток [14].

Для нахождения взаимосвязи между теориями упругости [15] и кристаллической решетки [14] необходимо сопоставить соответствующие уравнения движения в этих теориях. Соотношение между компонентами тензора упругих модулей $\tilde{C}_{ik,mm}$ и силовыми константами микроскопической теории для кристаллов антимонидов кадмия и цинка имеет вид [16, с. 155]

$$C_{ik,mm} = -\frac{1}{2V_z} \sum_{h,l,h_k} {}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)} (Ah_k)_m^l (Ah_k)_n^l, \quad (1)$$

где ${}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)}$ — коэффициенты разложения потенциальной энергии в ряд по смещениям от положения равновесия;
 A — матрица, задающая положение ядра в решетке;
 V_z — объем элементарной ячейки;
 l — обозначает принадлежность к определенному типу неэквивалентных орбиталей;
 h_k — характеризует переход атомных связей (в пределах одного семейства) под действием элементов симметрии.

Упругие свойства рассматривались в рамках модели пружинной связи и характеризовались соответствующим коэффициентом упругости $f^{(l)}$. При этом величины ${}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)}$ связаны с $f^{(l)}$ соотношением

$$\|{}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)}\| = f^{(l)} \|\alpha_{ik}^{(h)}\|, \quad (2)$$

где $\alpha_{ik}^{(h)} = \cos \varphi_{li}^h \cos \varphi_{lk}^h$;

$\varphi_{li}^h, \varphi_{lk}^h$ — углы между направляющими связей l и осями координат x_i и x_k ($1 \leq i, k \leq 3$) атомов элементарной ячейки, соответственно.

Подставив (2) в (1) с учетом всех возможных значений индексов i, k, l, m , допускаемых группой симметрии кристалла, получим математическую модель — систему алгебраических уравнений, связывающих C_{ij} (в обозначениях Фойгта [14]) и $f^{(l)}$. Для подрешетки ZnSb эта система имеет вид

$$\left\{ \begin{aligned} -a\tilde{C}_{11} &= 0,109f^{(1)} + 0,0217f^{(2)} + 0,0012f^{(3)} + \\ &+ 0,01005f^{(4)} + 0,0012f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{22} &= 0,000079f^{(1)} + 0,24f^{(2)} + 0,048f^{(3)} + \\ &+ 0,0196f^{(4)} + 0,093f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{33} &= 0,107f^{(1)} + 0,000024f^{(2)} + 0,197f^{(3)} + \\ &+ 0,058f^{(4)} + 0,145f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{44} &= 0,0029f^{(1)} + 0,0024f^{(2)} + 0,0972f^{(3)} + \\ &+ 0,034f^{(4)} + 0,117f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{55} &= 0,108f^{(1)} + 0,00073f^{(2)} + 0,0156f^{(3)} + \\ &+ 0,076f^{(4)} + 0,013f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{66} &= 0,0029f^{(1)} + 0,072f^{(2)} + 0,0077f^{(3)} + \\ &+ 0,045f^{(4)} + 0,0104f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{12} &= 0,0031f^{(1)} + 0,0761f^{(2)} + 0,0077f^{(3)} + \\ &+ 0,045f^{(4)} + 0,011f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{13} &= 0,108f^{(1)} + 0,00073f^{(2)} + 0,0156f^{(3)} + \\ &+ 0,0762f^{(4)} + 0,013f^{(5)}, \\ -a\tilde{C}_{23} &= 0,0028f^{(1)} + 0,0023f^{(2)} + 0,097f^{(3)} + \\ &+ 0,034f^{(4)} + 0,116f^{(5)}, \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где a — постоянная решетки [13].

Аналогичным образом выглядит и система алгебраических уравнений для подрешетки CdSb.

Необходимые для расчета силовых констант $f^{(l)}$ значения упругих постоянных C_{ijkl} для CdSb, ZnSb, $Cd_xZn_{1-x}Sb$ ($x=0,03; 0,09; 0,125$) приведены в [13]. Зависимости $C_{ij}(x)$, приведенные на рис. 1, были получены двумя численными методами — конечных разностей и наименьших квадратов. Их анализ показывает, что на рис. 1, a в области концентраций $0,2 \leq x \leq 1$ поведение кривых соответствует появлению аномальных эффектов, связанных с возникновением метастабильных фаз, которые, однако, эксперимен-

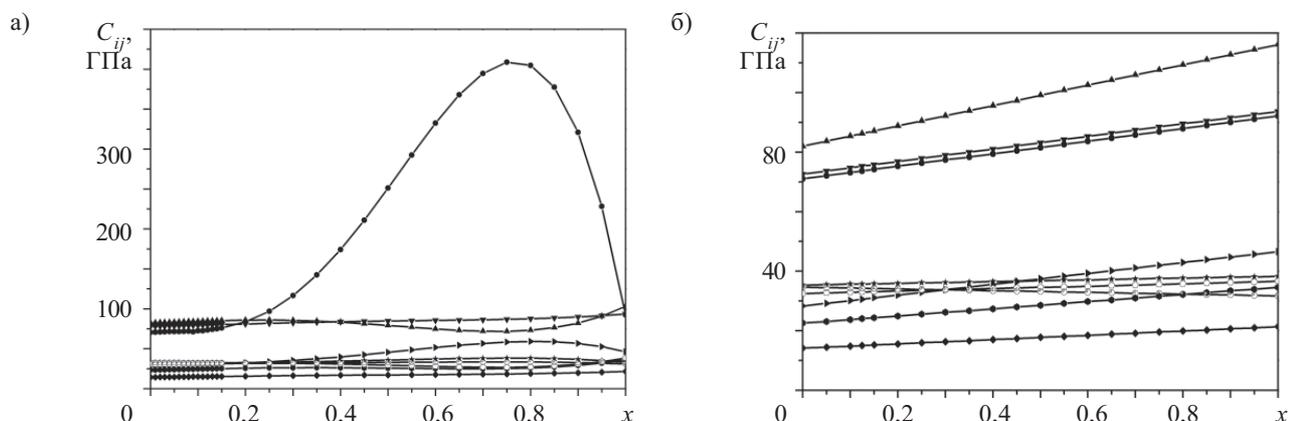


Рис. 1. Зависимости C_{ij} от концентрации Zn в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xSb$, полученные методом конечных разностей (а) и методом наименьших квадратов (б):

—●— C_{11} ; —▲— C_{22} ; —▼— C_{33} ; —◆— C_{44} ; —▶— C_{55} ; —●— C_{66} ; —★— C_{12} ; —○— C_{13} ; —○— C_{23}

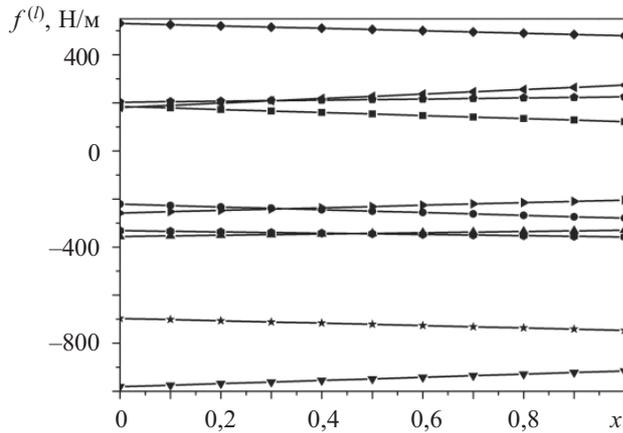


Рис. 2. Зависимость $f^{(l)}$ от концентрации Zn в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xSb$ ($0 < x < 1$):

CdSb: \blacksquare $f^{(1)}$; \bullet $f^{(2)}$; \blacktriangle $f^{(3)}$; \blacktriangledown $f^{(4)}$; \blacklozenge $f^{(5)}$;
 ZnSb: \blacktriangleleft $f^{(6)}$; \blacktriangleright $f^{(7)}$; \bullet $f^{(8)}$; \star $f^{(9)}$; \blacklozenge $f^{(10)}$

тально не обнаружены. Это и определило выбор зависимостей $C_{ij}(x)$, полученных методом наименьших квадратов (рис. 1, б), для дальнейших расчетов.

На основании этих данных проведены вычисления $f^{(l)}(x)$ для твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1$), результаты которых представлены на рис. 2. Здесь в обозначениях силовых констант индекс l в пределах $1 \leq l \leq 5$ означает, что все связи ϕ_l в CdSb разделены на пять семейств согласно пяти различным межатомным расстояниям: ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 соответствуют трем различным межатомным расстояниям Cd–Sb, а ϕ_4 и ϕ_5 — соответственно расстояниям Sb–Sb и Cd–Cd. В пределах $6 \leq l \leq 10$ индекс l обозначает связи ϕ_l в подрешетке ZnSb, а именно: ϕ_6, ϕ_7, ϕ_8 отвечают трем различным межатомным расстояниям Zn–Sb, ϕ_9 — Sb–Sb, ϕ_{10} — Zn–Zn.

Из рис. 2 следует, что силовые постоянные $f^{(4)}$ и $f^{(9)}$, отвечающие связям Sb–Sb в подрешетках CdSb и ZnSb, ведут себя по-разному, что свидетельствует о сложном механизме формирования химических связей в твердых растворах. Это накладывает дополнительные условия на формирование моделей механизмов рассеяния, а их детальное изучение даст возможность прогнозировать и формировать анизотропию физических свойств этих кристаллов.

Для прогнозирования возможных особенностей проявления свойств исследуемых соединений при плавлении и кристаллизации необходимо знать энергетические параметры, характеризующие химические связи. В нашем случае это характеристические частоты колебаний атомов вдоль химических связей, представленных неэквивалентными гибридными орбиталями.

Расчет характеристических частот сводится к нахождению математической модели — коэффициентов взаимодействия динамической матрицы [16]

$$D_{ij} = \sum_l A_{il} K_{lj}. \quad (4)$$

Для этого необходимо найти кинематические коэффициенты A_{il} и динамические коэффициенты K_{lj} для всевозможных значений индексов i, l, j .

Частоту колебаний ω можно получить, решая секулярное уравнение

$$\|D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2\| = 0, \quad (5)$$

где $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$

Анализ полученных результатов показал, что с ростом концентрации цинка в твердых растворах $\omega^{(1)}, \omega^{(2)}, \omega^{(4)}, \omega^{(5)}$ монотонно возрастают, а $\omega^{(3)}$ изменяется, проходя через локальные экстремумы. В то же время монотонно возрастает $\omega^{(7)}$, а значения $\omega^{(6)}, \omega^{(8)}, \omega^{(9)}, \omega^{(10)}$ изменяются, проходя через локальные экстремумы, что свидетельствует о различной динамике формирования химической связи в твердых растворах $Cd_xZn_{1-x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1$). (Нумерация частот $\omega^{(l)}$ соответствует приведенной ранее нумерации силовых постоянных $f^{(l)}$).

Изложенный подход позволил решить целый ряд технологических проблем низкосимметричных кристаллов, процесс плавления которых рассматривается как следствие механической неустойчивости, приводящей к невозможности существования кристалла при температурах выше $T_{пл}$. То есть плавление рассматривается как результат теплового разрушения кристаллической решетки, что получило математическое выражение в теории колебательной неустойчивости кристаллических решеток [8, с. 61—70].

Используя введенную Эйнштейном простейшую модель колебаний решетки с единой характеристической частотой ν_E , Линдемманн получил выражение для температуры плавления

$$T_{кол} = c \nu_E^2 V_n^{2/3} M, \quad (6)$$

где $T_{кол}$ — температура колебательного плавления;
 ν_E — эйнштейновская частота колебаний;
 V_n — молярный объем;
 M — атомная масса;
 c — константа, имеющая одинаковые значения для кристаллов подобного строения.

Однако, согласно [8], корреляции между структурой и величинами, входящими в данное уравнение не наблюдается, а значит эта модель не позволяет построить «однофазную» теорию колебательного плавления. Но формулу (6) можно использовать для нахождения «эффективных» значений характеристической температуры отдельных химических связей, являющихся важным параметром динамики колебаний кристаллической решетки. Принятие такой концепции позволило объяснить тонкую структуру плавления и кристаллизации не только CdSb и ZnSb, но и твердых растворов на их основе, проследить динамику формирования химической связи с целью получения новых материалов с заданными свойствами.

В качестве иллюстрации применения рассматриваемых математических моделей для решения технологических задач приведем результаты расчетов температур колебательной неустойчивости химических связей антимоноидов кадмия, цинка и твердых растворов на их основе.

Материал	Характеристическая температура колебательной нестабильности химической связи, °C									
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}
CdSb	451,4	446	454	466	461					
ZnSb						536	543	549	556	548
Cd _{0,6} Zn _{0,4} Sb	481	450	494	550	524	468	484	519	534	505

Примечание. Индексы при T означают те же связи, что и на рис. 2

Выражение (6) для температуры плавления содержит «подгоночную» постоянную c . В нашем случае она выбиралась в соответствии с используемой моделью, а именно: полученные характеристические частоты соответствовали температурному интервалу ΔT , близкому к температуре плавления рассматриваемого соединения. Для CdSb и ZnSb этот интервал составлял 20°. Что касается твердых растворов CdSb–ZnSb, то согласно [18, с. 264] материал получается однородный, если его отжигать в температурном интервале $\Delta T=100^\circ$. С учетом этого были получены приведенные в **таблице** значения температуры колебательной нестабильности химических связей.

Следует отметить, что существующие колебательные теории распространяются на кристаллические решетки простейших видов (примитивные кубические), в которых тонкие эффекты процессов плавления упускаются. Построение же более реальной модели процессов плавления нуждается, на наш взгляд, в учете особенностей химической связи, а с другой стороны — в исследовании физических свойств и построении математических моделей, позволяющих получить количественные оценки динамических параметров кристаллической решетки низкосимметричных кристаллов.

Таким образом, с помощью методов теории упругости и динамики кристаллической решетки разработаны математические модели формирования химической связи твердых растворов CdSb–ZnSb, которые можно применять для решения технологических задач.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы A^{II}B^V.— М.: Наука, 1978.
2. Пономарев В. Ф., Маник О. Н., Ашеулов А. А. Антимонид кадмия: Библиографический указатель.— М.: ИОНХ, 1981.
3. Ашеулов А. А., Воронка Н. К., Маренкин С. Ф., Раренко И. М. Получение и использование оптимизированных материалов из антимонида кадмия // Неорганические материалы.— 1996.— Т. 32, № 9.— С. 1049—1060.
4. Снарский А. А., Пальти А. М., Ашеулов А. А. Анизотропные термоэлементы. Обзор // Физика и техника полупроводников.— 1997.— Т. 31, № 11.— С. 1281—1300.
5. Ашеулов А. А. Координатно-чувствительные устройства на основе анизотропных оптикотермоэлементов // Оптический журнал.— 2008.— Т. 75, № 5.— С. 15—25.
6. Ашеулов А. А., Грицюк Б. Н., Стребжев В. Н. Инфракрасные отрезающие фильтры на основе монокристаллов CdSb, ZnSb для оптофотозелетронных устройств // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2009.— № 1.— С. 34—39.
7. Ашеулов А. А., Гуцул И. В. Особенности анизотропных оптико термоэлементов // Физика и техника полупроводников.— 2006.— Т. 40, № 8.— С. 995—1003.
8. Уббелод А. Р. Расплавленное состояние вещества.— М.: Металлургия, 1982.
9. Маник О. Н. Особенности зонного спектра и химической связи в кристаллах антимонида кадмия // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Черновцы.— 1987.— С. 16.
10. Маник О. Н., Раренко И. М. Исследование зонной структуры CdSb // Физика и техника полупроводников.— 1986.— Т. 20, № 9.— С. 1706—1709.
11. Балазюк В. Н., Еременко О. И., Маник О. Н., Раранский Н. Д. Комплексные исследования влияния температуры и состава на упругие свойства монокристаллов твердых растворов CdSb–ZnSb // Термоэлектричество.— 2008.— № 3.— С. 50—57.
12. Срьоменко О. І., Маник О. М., Раранський М. Д. Дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів системи CdSb–ZnSb // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка.— 2005.— № 268.— С. 109—112.
13. Балазюк В. Н., Грицюк Б. М., Драпак Л. С. та ін. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи CdSb–ZnSb // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка.— 2001.— № 112.— С. 71—74.
14. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов.— М.–Л.: Госиздат, 1963.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости.— М.: Наука, 1965.
16. Маник О. М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві.— Чернівці: Прут, 1999.
17. Ashcheulov A. A., Manik O. N., Marenkin S. F. Cadmium antimonide: Chemical Bonding and technology // Inorganic materials.— 2003.— Vol. 39, N 2.— P. S59—S67.
18. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах / Под ред. К. Хогарта.— М.: Мир, 1968.