

Т.О. Маник

Динаміка формування хімічного зв'язку в низькосиметричних кристалах, як базових елементах наноструктур

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
58000, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна
manukto@rambler.ru

Методами теорії пружності та динаміки кристалічної ґратки розроблено математичні моделі формування хімічного зв'язку в твердих розчинах $Zn_xCd_{1-x}Sb$, як базових елементах об'ємних наноструктур.

Ключові слова: Математичні моделі, хімічний зв'язок, силові постійні, характеристичні частоти, пружні модулі, наноструктури, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Потік досліджень у фізиці та хімії твердого тіла, спрямований у напрямку все менших за просторовими розмірами систем, підійшов до нанорозмірних об'єктів [1]. Принципово нові фундаментальні явища різновимірних систем і виняткові прикладні можливості (елементна база наноелектроніки, нанолазерної техніки) стимулювали їх розвиток. У зв'язку з цим відбувається пошук нових способів і підходів до вирішення задач комплексного характеру та системного аналізу прикладних досліджень. Це дає можливість наблизитись до вирішення проблеми теоретичного опису цих матеріалів з позицій хімічного зв'язку. Формування основ такої теорії виявило потребу в розширенні бази наявних теоретичних розробок кількісними розрахунками, здійсненими методами хімічного зв'язку та теорії пружності.

Актуальність теми визначається відсутністю послідовної мікроскопічної теорії таких матеріалів. Необхідність проведення таких досліджень викликана тим, що методи теорії хімічного зв'язку і теорії пружності, кристалів і твердих розчинів [2, 3] можна успішно застосувати до наноструктур. У зв'язку з цим, в даній роботі було поставлено задачу: дослідити динаміку формування хімічного зв'язку в низькосиметричних кристалах, як базових елементах наноструктур.

В якості об'єкта дослідження було обрано тверді розчини $CdSb-ZnSb$. Причиною такого вибору було те, що вихідні компоненти $CdSb$ та $ZnSb$ – це добре вивчені напівпровідникові матеріали, що мають широке застосування в електронній техніці [2–3]. Однак при розробці конкретних матеріалів на основі $CdSb$, необхідно враховувати здатність стехіометричного розплаву до переохолодження, що

приводить до утворення метастабільних фаз Cd_3Sb_2 , Cd_4Sb_3 ; термічну дисоціацію, внаслідок якої розплав збіднюється кадмієм [4]. Все це створює сприятливі умови для утворення в $CdSb$ напружень, дефектів, дислокацій, природних надґраток та наноструктур.

Тому метою даної роботи є спроба вирішити поставлену задачу шляхом розрахунків силових постійних мікроскопічної теорії в твердих розчинах $Zn_xCd_{1-x}Sb$ з позицій хімічного зв'язку в залежності від складу ($0 \leq x \leq 1$) та температури ($80 K \leq T \leq 300 K$).

Першим етапом такого дослідження було встановлення взаємозв'язку між теоріями пружності та кристалічної ґратки шляхом співставлення відповідних рівнянь руху [5, 6]. Як відомо [7], зв'язок між компонентами тензора пружних модулів $C_{ik,mn}$ і силовими константами мікроскопічної теорії має вид:

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

де $\Phi_{ik}^{(h)}$ – коефіцієнти розкладу потенціальної енергії Φ в ряд за зміщеннями від положення рівноваги; A – матриця, що задає положення ядра в ґратці; V_z – об'єм елементарної комірки; l – означає належність до певного типу нееквівалентних орбіталей, а h_k – характеризує перехід атомних зв'язків під дією елементів симетрії.

Пружні властивості у випадку $CdSb$, $ZnSb$ та твердих розчинів на їх основі описувалися в набліженні пружинного зв'язку, а коливання вздовж атомних зв'язків визначалися відповідним коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$. При цьому величини ${}^{(1)}\Phi_{ik}^{(h)}$ пов'язані з $f^{(\ell)}$ співвідношенням:

$${}^{(1)}\Phi_{ik}^{(h)} = f^{(1)} \left\| \mathbf{a}_{ik}^{(h)} \right\|, \quad (2)$$

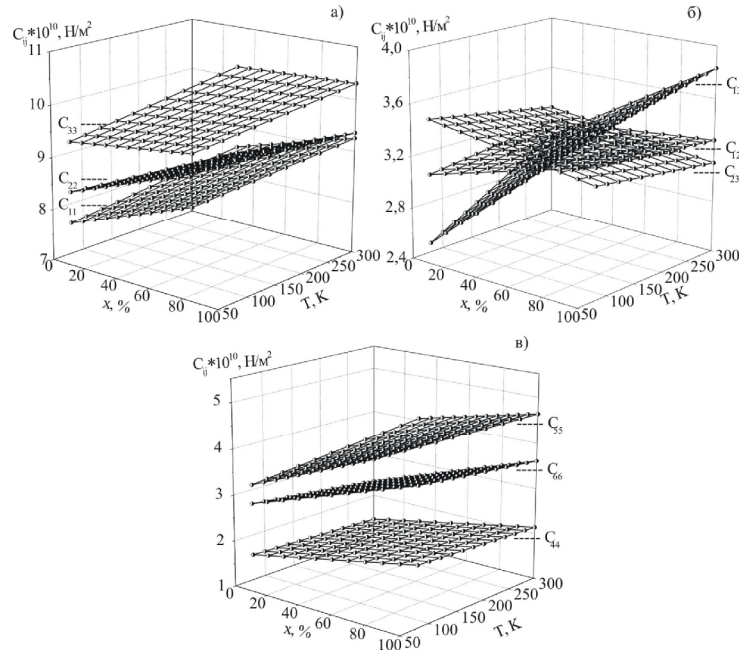


Рис. 1. Температурно-концентраційна залежність пружних модулів: (а) $C_{11}(T,x)$, $C_{22}(T,x)$, $C_{33}(T,x)$; (б) $C_{12}(T,x)$, $C_{13}(T,x)$, $C_{23}(T,x)$; (в) $C_{44}(T,x)$, $C_{55}(T,x)$, $C_{66}(T,x)$ в $Zn_xCd_{1-x}Sb$.

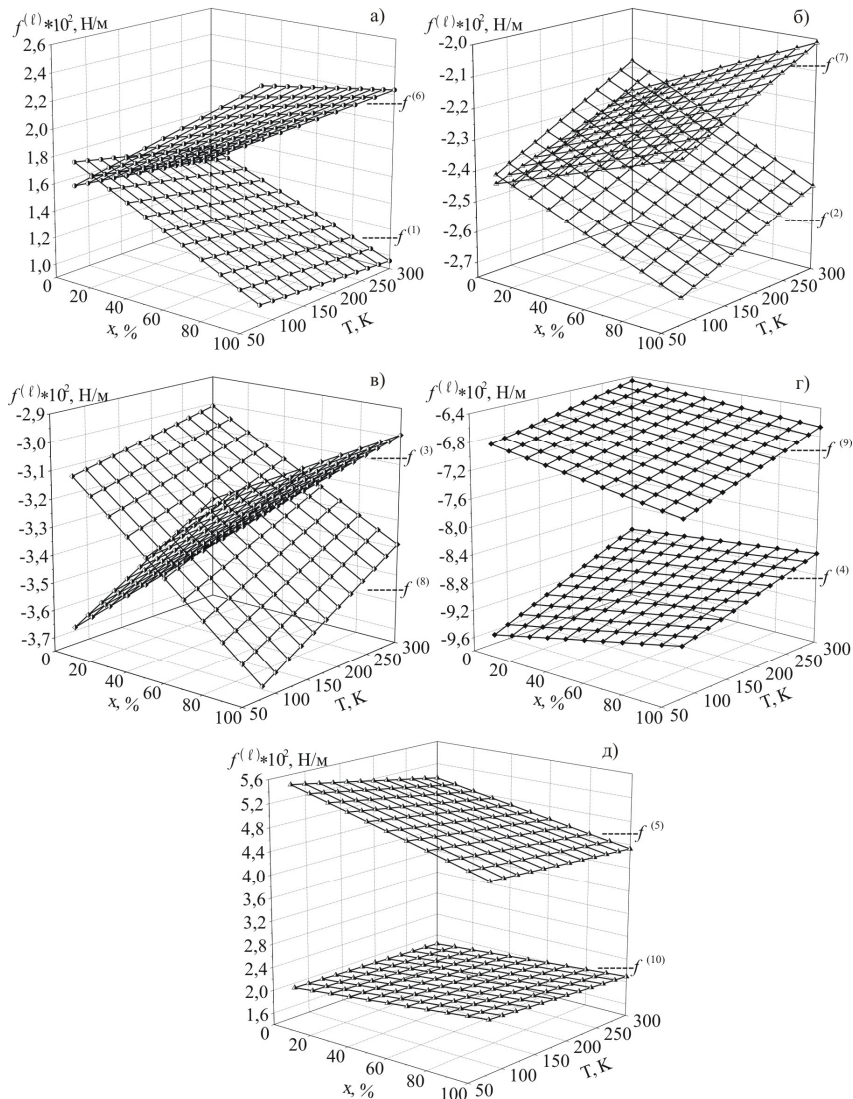


Рис. 2. Температурно-концентраційна залежність силових постійних (а) $f^{(1)}$ та $f^{(6)}$; (б) $f^{(2)}$ та $f^{(7)}$; (в) $f^{(3)}$ та $f^{(8)}$; (г) $f^{(4)}$ та $f^{(9)}$; (д) $f^{(5)}$ та $f^{(10)}$ – в підгрупі $CdSb$ та $ZnSb$ відповідно.

Таблиця 1

Характеристичні частоти ω_i та характеристичні температури коливного плавлення $T_{\text{кол}}^{(i)}$ окремих хімічних зв'язків в кристалах $CdSb$

i	$(Cd - Sb) - 1$	$(Cd - Sb) - 2$	$(Cd - Sb) - 3$	$(Sb - Sb) - 4$	$(Cd - Cd) - 5$
$\omega_i \cdot 10^{13}, \text{Гц}$	4,35	4,1	4,29	8,37	4,95
$T_{\text{кол}}^{(i)}, \text{K}$	725,48	725,87	725,6	742	733,6

де $(1) a_{ik}^{(h)}$ – добуток направляючих косинусів зв'язків ℓ з осями координат атомів елементарної комірки [7].

Підставляючи (2) в (1) з урахуванням всіх можливих значень індексів i, k, ℓ, m , що допускаються симетрією кристалу, отримуємо систему алгебраїчних рівнянь, що описує зв'язок між $C_{ik,mm}$ та $f^{(\ell)}$. Необхідні для розрахунку силових констант $f^{(\ell)}$ значення пружних модулів в $CdSb, ZnSb$ та $Zn_xCd_{1-x}Sb$ для $(x = 0,03; 0,09; 0,125)$ та їх температурні залежності приведені в [7]. Залежності $C_{\alpha\beta}(x)$ на всьому інтервалі концентрацій $(0 \leq x \leq 1)$ отримувалися чисельними методами для всіх α, β , що допускається симетрією досліджуваних кристалів ($C_{\alpha\beta}$ записані в позначеннях Фойгта [6]). На рис. 1 приведені температурно-концентраційні залежності пружних модулів в $Zn_xCd_{1-x}Sb$ для $(0 \leq x \leq 1)$ в температурному інтервалі $80 - 300 \text{ K}$. Аналіз одержаних результатів показав, що в залежностях $C_{12}(x, T)$ і $C_{13}(x, T)$ з'являється дев'яторна складова кручення, котра за нашим припущенням сприяє формуванню метастабільних фаз в досліджуваних кристалах: $Cd_3Sb_2, Cd_4Sb_3, Zn_3Sb_2, Zn_4Sb_3$ та їх комбінацій.

На основі отриманих результатів були проведені розрахунки силових постійних $f^{(\ell)}(x, T)$ в $Zn_xCd_{1-x}Sb$ для всіх $(0 \leq x \leq 1)$ та $(1 \leq \ell \leq 10)$, як в підґратці $CdSb$ так і в підґратці $ZnSb$. При цьому всі зв'язки в підґратці $CdSb$ розподіляються на 5 сімейств відповідно до п'яти різних міжатомних віддалей, а саме: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – відповідають трьом віддалям $Cd - Sb$; $\varphi_4 - Sb - Sb$; $\varphi_5 - Cd - Cd$. Аналогічно в підґратці $ZnSb$: $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$ – відповідають трьом різним віддалям $Zn - Sb$; $\varphi_9 - Sb - Sb$; $\varphi_{10} - Zn - Zn$.

На рис. 2 приведені температурно-концентраційні залежності $f^{(\ell)}(x, T)$ в $Zn_xCd_{1-x}Sb$ для $(0 \leq x \leq 1)$ в підґратках $CdSb$ та $ZnSb$. З рис. 2(г) слідує, що силові постійні $f^{(4)}$ та $f^{(9)}$, які відповідають зв'язкам $Sb - Sb$, в підґратках $CdSb$ та $ZnSb$ ведуть себе по-різному, як і зв'язки $Cd - Cd$ та $Zn - Zn$ (рис. 2(д)), що свідчить про складний механізм формування хімічного зв'язку, а відповідно і фізичних властивостей досліджуваних кристалів. Силові постійні, що відповідають зв'язкам $Cd - Sb$ та $Zn - Sb$ в цих підґратках рис. 2(а, б, в) відображають особливості утворення твердих розчинів в цій системі для певних складів та температур.

Порівняння отриманих результатів з [3], [8] показало, що в твердих розчинах $Zn_xCd_{1-x}Sb$ в міру зростання відсоткового вмісту цинку відбуваються зміни фізичних властивостей та їх анізотропії, що

дало можливість провести оцінку енергетичних параметрів хімічного зв'язку (характеристичних частот коливань атомів вздовж хімічних зв'язків і відповідних їм характеристичних температур коливного плавлення [9]) в кристалах $CdSb$, приведених в табл.1. Наведені дані підтверджуються технологічними режимами отримання оптичних і термоелектричних матеріалів на основі $CdSb$. Згідно [10], для оптичних матеріалів розплав стабілізувався при температурі 743 K , що дозволило отримати високодосконалі монокристали $CdSb$ з густиною дислокацій $\sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ і коефіцієнтом оптичного поглинання $\beta = 0,1 - 0,2 \text{ см}^{-1}$ в діапазоні прозорості $2,9 - 30,0 \text{ мкм}$. У випадку термоелектричних матеріалів температура розплаву в процесі кристалізації злитку періодично змінювалась в діапазоні $730 - 740 \text{ K}$. Це привело до появи об'ємно-періодичних шаруватих структур $CdSb$, що характеризуються підвищеним значенням термо ЕРС $\Delta\alpha = 300 - 500 \text{ мкВ}$ в інтервалі $250 - 360 \text{ K}$.

Співставлення результатів табл. 1. з експериментальними даними [10] показало, що формування фізичних властивостей в першому випадку відбувалося при наявності в рідкій фазі зв'язків $Sb - Sb$, а синтез зв'язків $Cd - Cd$ та $Cd - Sb$ відбувався в енергетично вигідних умовах уже «сформованих» зв'язків $Sb - Sb$. В другому випадку утворення зв'язків $Cd - Sb$ різної довжини відбувалося при наявності зв'язків $Sb - Sb$ та $Cd - Cd$, що привело до підвищення ступеня дефектності періодично розташованих шарів отриманого матеріалу. При цьому встановлено, що шляхом послідовного відпалу в залежності від температури можна сприяти формуванню необхідних хімічних зв'язків і створювати матеріали з наперед заданими фізичними властивостями. Таким чином розглянуті математичні моделі для розрахунку силових та енергетичних параметрів низькосиметричних кристалів на основі $Zn_xCd_{1-x}Sb$ можуть стати важливим інструментом формування базових елементів наноструктур.

Висновки

1. Проведено оцінку енергетичних параметрів хімічного зв'язку низькосиметричних кристалів, яка показала можливість формування необхідних хімічних зв'язків в матеріалах на їх основі, як базових елементах наноструктур.

2. Побудовано температурно – концентраційну

залежність пружних модулів $C_{i,j}(x, T)$ в $Zn_xCd_{1-x}Sb$ для $(0 \leq x \leq 1)$ та $(80 K \leq T \leq 300 K)$, з яких слідує, що у випадку $C_{12}(x, T)$ та $C_{13}(x, T)$ з'являється девіаторна складова кручення, що веде до зростання ступеня дефектності досліджуваних кристалів.

3. Встановлено, що температурно – концентраційні залежності силових постійних $f^{(l)}$, які відповідають зв'язкам $Sb-Sb$ в підґратці $CdSb$ ($f^{(4)}$) та в підґратці $ZnSb$ ($f^{(9)}$), відображають складний механізм формування хімічного зв'язку, а

відповідно і фізичних властивостей досліджуваних кристалів.

4. Показано, що силові постійні, які відповідають зв'язкам $Cd-Sb$ та $Zn-Sb$ в підґратках $CdSb$ та $ZnSb$ відображають особливості утворення твердих розчинів досліджуваної системи.

Маник Т.О. – аспірантка.

- [1] М.В. Ткач. *Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дроти*. Чернівці. 312 с. (2003).
- [2] А.А. Ascheulov, О.Н. Manik, S.F. Marenkin. Cadmium Antimonide: Chemical Bonding and Technology // *Inorganic Materials*, **39** (2), S59 – S67 (2003).
- [3] О.М. Маник, О.І. Єрьоменко. Тверді розчини антимонідів кадмію та цинку. Хімічний зв'язок // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9** (3), с. 454 – 465 (2008).
- [4] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$* . Наука, М. 256 с. (1978).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. 204 с. (1965).
- [6] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Госиздат, М. – Л. 312 с. (1963).
- [7] О.М. Маник. *Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві*. Прут, Чернівці. 432 с. (1999).
- [8] В.Н. Балазюк, О.И. Еременко, О.Н. Маник, Н.Д. Раранский. *Комплексные исследования влияния температуры и состава на упругие свойства монокристаллов твердых растворов $CdSb-ZnSb$* // *Термоэлектричество*, **3**, с. 50 – 57 (2008).
- [9] А.Р. Убеллоде. *Расплавленное состояние вещества*. Металлургия, М. 375 с. (1982).
- [10] А.А. Ащеулов, Н.К. Воронка, С.Ф. Маренкин, И.М. Раренко. *Получение и использование оптимизированных материалов из антимонида кадмия* // *Неорганические материалы*, **32** (9), с. 1049 – 1060. (1996).

Т.О. Manyk

Dynamics of Chemical Connection Formation in Low Symmetric Crystals as Basic Elements of Nanostructures

Yurii Fedkovych chernivtsi national university
58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine manykto@rambler.ru

There are developed mathematical models of chemical connection formation in $Zn_xCd_{1-x}Sb$ solid solutions, as basic elements of three-dimensional nanostructures by the methods of elasticity theory and the dynamics of crystal lattice.

Key words: Mathematical models, chemical connection, force coefficients, characteristic frequencies, elastic modules, nanostructures, solid solutions.