

М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, І.Г. Курек,  
О.М. Горда, М.М. Гунько

## Хімічний зв'язок, анізотропія і структурна стабільність монокристалів

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 50012 Чернівці, Україна,  
(0372)-54-44-00, e-mail: [ft2010@bigmir.net](mailto:ft2010@bigmir.net)

Запропоновано визначення характеру хімічного зв'язку в монокристалах з ґраткою типу алмаза і сфалериту акустичним методом. Показано, що в бінарних сполуках  $A^N B^{8-N}$  формування хімічного зв'язку супроводжується відповідним вирівнюванням довжин зв'язків  $d$  і зміною валентних кутів  $\theta$ , які безпосередньо впливають на пружні характеристики монокристалів. Отримано аналітичні вирази для визначення ступенів іонності  $f_i$  за шкалами Філліпса, Борна і Кітінга залежно від факторів пружної анізотропії  $A$ .

**Ключові слова:** хімічний зв'язок, пружні модулі, довжина зв'язку, ступені іонності і ковалентності, фактор пружної анізотропії, модуль зсуву, співвідношення Коші, бінарні сполуки.

Стаття постуила до редакції 08.07.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

### Вступ

Характер хімічного зв'язку, який виникає при кристалізації твердих тіл, залежить від фізико-хімічних властивостей атомів і особливостей перебудови їх валентних електронних орбіталей. Квантово-механічний розрахунок електронної структури твердих тіл із перших принципів – розв'язку рівняння Шредінґера для багатоелектронних атомів – потребує введення певної кількості наближень і не завжди забезпечує отримання надійних однозначних результатів. Спроба застосувати феноменологічні та напівемпіричні методи Гайтлера-Лондона, Хюнкеля, Гофмана та інших, які використовують наближення ортогональних плоских хвиль (ОПХ), зв'язуючих орбіталей (ЗО), лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) тощо [1–3], приводить до зменшення кількості емпіричних параметрів, але потребує введення певних класифікацій і понять, таких як: полярність, електронегативність, типи хімічного зв'язку, іонні та ковалентні радіуси тощо. Навіть використання сучасних комп'ютерних числових методів і новітніх програм (наприклад, віденський модельний пакет програм ab initio VASP, застосований для розрахунку електронної структури кристалів з ґраткою сфалериту AlN, BN [4]) потребує експериментальної корекції отриманих результатів для адекватної інтерпретації особливостей структури енергетичних спектрів і характеру хімічного зв'язку.

Тому експериментальне визначення основних параметрів хімічного зв'язку – ступенів іонності і ковалентності, анізотропії і структурної стабільності – є актуальним і необхідним для опису структури і властивостей широкого класу сполук.

У даній роботі запропоновано визначення характеру хімічного зв'язку, пружної анізотропії і структурної стабільності кристалічних ґраток монокристалів кубічної сингонії ультразвуковим методом, який забезпечує високу точність і надійність вимірювання вказаних характеристик кристалів.

### I. Класичні методи визначення ступенів іонності і ковалентності хімічного зв'язку

У напівемпіричній теорії Л. Полінґа [5] основними параметрами гетерополярного зв'язку є полярність  $P$ , іонність  $f_i$  та енергія дисоціації  $D_{AB}$ , які визначаються через функції електронегативностей  $c_i$  атомів  $A$  і  $B$ . Полярність  $P = m_{AB}/eR$  ( $m_{AB}$  – дипольний момент,  $e$  – заряд електрона,  $R$  – міжядерна віддаль) характеризує асиметрію розподілу електронної густини  $r(x, y, z)$ , яка виникає при перекритті електронних орбіталей атомів унаслідок їх кулонівської взаємодії.

Електронегативність  $c_i$  визначається середньою енергією зовнішніх електронів зв'язаних атомів і залежить від їх валентного стану і гібридизації електронних орбіталей [6]. За Полінгом різниця електронегативностей атомів  $A$  і  $B$

$$D_{c_{AB}} = c_A - c_B = 0,208 \left[ D_{AB} - \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де  $D_{AA}$ ,  $D_{BB}$  – енергія дисоціації молекул атомів  $A$  і  $B$ , а  $D_{AB}$  – енергія дисоціації молекули  $AB$ .

Тоді ступінь іонності  $f_i$  (або ступінь ковалентності  $f_c = 1 - f_i$ ) хімічного зв'язку визначається за співвідношенням

$$f_i^P = 1 - \exp[-a(D_{c_{AB}})^2]. \quad (2)$$

У співвідношенні (2) в залежності від типів гетерополярних сполук  $a = 0,22 \div 0,29$  [7].

Експериментальна оцінка величин  $f_i^P$ , навіть для типових лужногалоїдних кристалів, показує, що ступінь іонності не дорівнює одиниці (наприклад  $f_i^P(\text{NaCl}) = 0,75$ ;  $f_i^P(\text{KCl}) = 0,82$ ). Переважна більшість кристалів, для яких  $D_{c_{AB}} \neq 0$ , мають іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку, який виникає за рахунок часткового перекриття хвильових функцій найближчих сусідніх атомів. Тому чисто іонний тип хімічного зв'язку є певною ідеалізацією. Спроба визначення основних параметрів гетерополярного зв'язку ( $P$ ,  $m_{AB}$ ,  $f_i^P$ ) і уточнення концепції електронегативності Полінга  $c_i$  була здійснена Ч. Коулсоном [2] на основі квантової теорії атомних орбіталей (молекулярних орбіталей (МО) і валентних зв'язків (ВЗ)). Хвильова функція гетерополярної системи  $u_{AB}(r)$  була представлена у вигляді лінійної комбінації ковалентної  $u_k(r)$  та іонної  $u_i(r)$  складових:

$$u_{AB}(r) = c_1 u_k(r) + c_2 u_i(r), \quad (3)$$

де  $c_1$ ,  $c_2$  – коефіцієнти, що визначаються із секулярного рівняння, а ступінь іонності

$$f_i^K = \frac{|c_2|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2}. \quad (4)$$

Оскільки густина зарядів  $r(x, y, z)$  пропорційна  $|c_1 u_k(r) + c_2 u_i(r)|^2$ , то коефіцієнти  $c_1$  і  $c_2$  визначають полярність  $P$  і, відповідно, дипольний момент  $m_{AB}$ . Однак такі розрахунки виявились ненадійними і лише якісно описували характер хімічного зв'язку.

У квантовій моделі хімічного зв'язку Філіпса [7] основними параметрами є статична діелектрична проникливість  $\epsilon_0$  і нелокальний модельний параметр  $D$ . Ширина забороненої зони  $E_g$  визначається за співвідношенням

$$E_g = \frac{\hbar \omega_p \cdot \sqrt{D}}{(\epsilon_0 - 1)^{1/2}}, \quad (5)$$

де  $\hbar \omega_p$  – енергія коливань електронів, а модельний параметр  $D$  залежить від типу кристалічної ґратки. Параметр  $D$  протабульований для кристалів типу  $A^N B^{8-N}$  у роботі [8].

Заборонена зона складається із гомеополярної  $E_h$  і гетерополярної  $E_c$  частин, які виникають за рахунок ковалентної та іонної складових хімічного зв'язку, а повна ширина забороненої зони

$$E_g = \sqrt{E_h^2 + E_c^2}. \quad (6)$$

Тоді частки ковалентного  $f_c$  та іонного  $f_i$  зв'язків можуть бути записані у вигляді

$$f_c^\Phi = \frac{E_h^2}{E_g^2}; \quad f_i^\Phi = \frac{E_c^2}{E_g^2}. \quad (7)$$

Іноді застосовується шкала іонності за Баженовим [8], яка є модифікацією моделі Філіпса. Зауважимо, що величина електронегативності  $\chi_i$  визначається наближено і може розглядатися лише як якісний параметр. Ширина забороненої зони  $E_g$  визначається з точністю  $0,1 - 0,5 \text{ eV}$ , тоді як експериментальне визначення величин  $E_h$  і  $E_c$  є неоднозначним. Величини  $E_g$ ,  $E_h$ ,  $E_c$ ,  $f_i$  наведені у таблицях (див., наприклад, [5, 7, 8]).

Більш послідовний і фізично обґрунтований підхід до розрахунку електронної структури і властивостей іонних, ковалентних і металевих кристалів розвинутий у роботах У. Харрісона зі співавторами [1, 3, 9], у якому використовуються методи псевдопотенціалів, зв'язуючих орбіталей і лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Для аналізу міжатомної взаємодії й хімічних зв'язків у кристалах вводяться поняття ступеня іонності (або полярності)  $a_p$  і ступеня ковалентності  $a_c$ , які визначаються через енергії ковалентного  $V_2$  та іонного  $V_3$  зв'язків наступним чином:

$$a_p = \frac{V_3}{(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}}; \quad a_c = \frac{V_2}{(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}}, \quad (8)$$

причому  $a_p^2 + a_c^2 = 1$ .

Між ступінню іонності за шкалою Філіпса  $f_i$  і параметрами Харрісона  $a_p$  і  $a_c$  існує наступний зв'язок:

$$f_i^\Phi = 1 - a_c^3; \quad f_i^\Phi = 1 - (1 - a_p^2)^{\frac{3}{2}}. \quad (9)$$

Матричні елементи  $V_2$ ,  $V_3$  можуть бути оцінені із експериментально визначених довжин зв'язків  $d$ , діелектричної проникливості  $\epsilon_0$  і ширини забороненої зони  $E_g$ . Величини  $V_2$ ,  $V_3$  розраховані для багатьох напівпровідникових сполук зі структурою алмазу, сфалериту і вюрциту та наведені в роботах [3, 9].

## II. Ультразвукові методи визначення типів хімічного зв'язку

Якщо сили взаємодії атомів у кристалічній ґратці є парними і центральними, і кожен атом є центром інверсії кристалу, то тензор модулів пружності  $C_{ijkl}$  симетричний за всіма індексами  $i, j, k, l$ . Це приводить до виникнення умов симетрії, які називаються співвідношеннями Коші [10]:

$$\begin{aligned} C_{23} = C_{44}; C_{31} = C_{55}; C_{12} = C_{66}; \\ C_{14} = C_{56}; C_{25} = C_{64}; C_{36} = C_{45}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для кристалів кубічної симетрії, внаслідок наявності осей симетрії 3-го і 4-го порядків, виникають додаткові рівності між компонентами  $C_{ij}$ :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}; C_{12} = C_{23} = C_{31}; C_{44} = C_{55} = C_{66}. \quad (11)$$

Тоді, з урахуванням (10), співвідношення Коші для кристалів кубічної симетрії можна записати у вигляді:

$$g = \frac{C_{44}}{C_{12}} = 1. \quad (12)$$

Аналіз числових значень  $C_{ij}$ , наведений для сотень кристалів, представлених у роботах [11, 12], показує, що співвідношення (12) виконується лише наближено ( $\pm 10\%$ ) для деяких металів (Th, Fe), лужногалоїдних кристалів (KCl, NaCl, NaBr, LiI, CsI, CsCl) та напівпровідникових сполук ізоаніонного ряду з ґраткою сфалериту (AlSb, GaSb, InSb). Відхилення від співвідношень Коші свідчить про появу нецентральної багаточастинкових сил взаємодії між атомами та, відповідно, перерозподілу електронної густини і зміну характеру хімічного зв'язку у кристалічній ґратці.

Як показано у роботі [13], для кристалів кубічної сингонії з чисто ковалентним типом хімічного зв'язку або з суттєвим перекриттям електронних оболонок виконується наступна нерівність:

$$\frac{C_{44}}{C_{12}} > 1, \quad (13)$$

тоді як для більшості іонних кристалів та металів

$$\frac{C_{44}}{C_{12}} < 1. \quad (14)$$

Наступним кроком до визначення характеру хімічного зв'язку є аналіз взаємодії атомів у кристалічній ґратці. У феноменологічній теорії кристалічних ґраток М. Борна [10], при розгляді напрямлених валентних зв'язків, силові константи центральної  $\alpha$  і нецентральної  $\beta$  взаємодії визначаються через пружні модулі  $C_{ij}$ . Не вдаючись до детального аналізу теорії відзначимо, що для кристалів з ґраткою типу алмаза існує наступне співвідношення між  $C_{ij}$ :

$$L = \frac{4C_{11}(C_{11} - C_{44})}{(C_{11} + C_{12})^2} = 1. \quad (15)$$

Двопараметрична силова модель М. Борна була неодноразово модифікована різними авторами

шляхом ускладнення базової моделі: збільшенням кількості врахованих координаційних сфер у кристалі та введенням додаткових силових констант (див. огляд у роботах [14–19, 22]). У трипараметричній моделі У. Харрісона [3] враховано дві силові постійні центральної взаємодії перших і других сусідніх атомів і обмінні сили, які визначають кути між тетраедричними зв'язками. Між модулями пружності  $C_{ij}$  виникає співвідношення, аналогічне (15):

$$X = \frac{(7C_{11} + 2C_{12})C_{44}}{3(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} = 1. \quad (16)$$

У моделі Кітінга [16], яка враховує центральну взаємодію між першими і нецентральною між другими сусідніми атомами, для кристалів з ґраткою типу алмаза і сфалериту модулі пружності  $C_{ij}$  пов'язані між собою наступним чином:

$$R = \frac{2C_{44}(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12})} = 1. \quad (17)$$

Зауважимо, що подальше збільшення кількості силових констант і підгоночних параметрів [4, 17] має фізичний зміст тільки при проведенні розрахунків тонкої структури електронних енергетичних спектрів і частотної дисперсії коливань атомів у кристалічній ґратці [14–22].

Оскільки модулі пружності  $C_{ij}$  визначаються експериментально з високою точністю ( $0,2 - 0,5\%$ ), то співвідношення (15)–(17) можуть бути використані для перевірки відповідності моделей міжатомної взаємодії або коректності наближень, прийнятих у динамічній теорії кристалічних ґраток. У роботі [18] запропоновано використання співвідношення (15) для аналізу ступеня іонності в кристалах. Відхилення  $L$  від одиниці означатиме появу деякого ступеня іонності, який визначається величиною  $f_i^B = (1 - L)$ . У роботі [21] запропоновано проведення оцінки ступеня іонності не тільки за шкалою Борна  $f_i^B$ , але і за шкалами Харрісона  $f_i^X = (1 - X)$  і Кітінга  $f_i^{Km} = (1 - R)$  (див. співвідношення (15)–(17)). Проведена у роботах [19–22] оцінка ступенів іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^X$  і  $f_i^{Km}$  гомеополарних напівпровідників Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, деяких бінарних сполук ZnTe, CdTe, HgTe та твердих розчинів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  показала, що співвідношення Коші (12)–(14) лише якісно відтворюють тип хімічного зв'язку і не можуть слугувати мірою іонності або ковалентності. Величини  $f_i^B$  і  $f_i^{Km}$  добре узгоджуються зі ступенем іонності, визначеним за шкалою Філіппса  $f_i^\Phi$ . У той же час співвідношення Харрісона (16) не може бути використане для визначення ступеня іонності. Використання силових моделей Борна, Харрісона, Кітінга [3, 10, 16] та різних методів розрахунку ступенів іонності може призвести до неоднозначності у визначенні характеру хімічного зв'язку. Тому для

Таблиця 1

Пружні модулі та ступені іонності деяких напівпровідникових кристалів

Крист.	$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	$C_{44}$	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$	$g = \frac{C_{44}}{C_{12}}$	$f_i^\Phi$	$f_i^B$	$f_i^{Km}$	Л-ра
CuCl	0,175	2,1	12	0,538	0,746	0,45	5,132	[15]
CuBr	0,325	1,95	6	0,598	0,735	0,404	2,142	[15]
CuI	0,5	1,58	3,16	0,518	0,692	0,206	0,7	[15]
HgTe	0,753	2,029	2,694	0,553	0,65	0,167	0,473	[22]
HgSe	0,775	2,24	2,89	0,498	0,68	0,172	0,56	[24]
CdTe	0,826	1,996	2,417	0,542	0,675	0,124	0,331	[22]
CdS	1,12	3,02	2,696	0,593	0,685	0,181	0,482	[24]
ZnTe	1,491	3,151	2,114	0,767	0,546	0,109	0,219	[22]
InSb	1,555	3,111	2	0,833	0,321	0,086	0,172	[22]
ZnSe	1,76	3,985	2,264	0,884	0,63	0,174	0,317	[24]
InAs	1,9	3,959	2,082	0,875	0,375	0,119	0,222	[24]
$\beta$ -ZnS	1,93	4,51	2,338	0,764	0,623	0,164	0,333	[24]
$\alpha$ -Sn	1,985	3,4	1,713	0,977	0	0,01	0,046	[15]
AlSb	2,215	4,076	1,841	0,939	0,25	0,042	0,108	[24]
InP	2,25	4,56	2,027	0,813	0,421	0,092	0,183	[24]
GaSb	2,405	4,316	1,796	1,070	0,261	0,035	0,104	[15]
InN	3,1	8,6	2,774	0,668	0,578	0,224	0,54	[24]
GaAs	3,245	5,965	1,838	1,132	0,31	0,06	0,135	[15]
AlP	3,5	6,15	1,757	0,976	0,307	0,01	0,07	[24]
AlAs	3,58	5,42	1,514	1,015	0,274	0,112	0,053	[24]
GaP	3,88	7,034	1,813	1,108	0,374	0,046	0,118	[15]
Ge	4,04	6,72	1,663	1,386	0	0,016	0,076	[22]
Si	5,09	7,96	1,564	1,246	0	0,083	0,005	[22]
GaN	6,7	15,5	2,313	0,975	0,5	0,208	0,358	[24]
AlN	7,2	19,3	2,681	1,206	0,449	0,373	0,586	[24]

уточнення і вибору оптимальних шкал іонності у даній роботі проведено аналіз  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$  і  $f_i^{Km}$  для 25 найбільш вживаних монокристалів напівпровідників з ґратками типу алмаза і сфалериту, модулі пружності яких визначені експериментально з високою точністю. У таблиці 1 наведені значення модулів зсуву  $C_s$  і  $C_{44}$ , співвідношень Коші  $g$ , факторів пружної анізотропії  $A$  та ступенів іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^{Km}$ .

Величини  $g$ ,  $f_i^B$  і  $f_i^{Km}$  розраховані за співвідношеннями (12), (15) і (17) відповідно. Модулі пружності  $C_{ij}$  даних монокристалів узяті із робіт [11, 15, 22, 24]. Ступені іонності за шкалою Філліпса  $f_i^\Phi$ , розраховані за співвідношенням (7), запозичені із роботи [7].

Як і слід було очікувати, у залежностях  $f_i^\Phi(A)$ ,  $f_i^B(A)$ ,  $f_i^{Km}(A)$  спостерігається якісне узгодження. Співвідношення Коші  $g$  відображає появу іонної складової хімічного зв'язку у більшості бінарних сполук, для яких  $g < 1$ . У той же час, виявляється стійка кореляція між ступенями іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^{Km}$  і пружними характеристиками кристалів  $A$  і  $C_s$ . Характерно, що модулі зсуву  $C_s$  зменшуються послідовно від AlN ( $C_s = 7,2$ ) до CuCl ( $C_s = 0,175$ ).

За визначенням Харрісона [3] (формула (8,15)), модуль зсуву  $C_s$

$$C_s = \sqrt{3} \cdot I \frac{(a_c^h)^3 V_2^h}{d^3}, \quad (18)$$

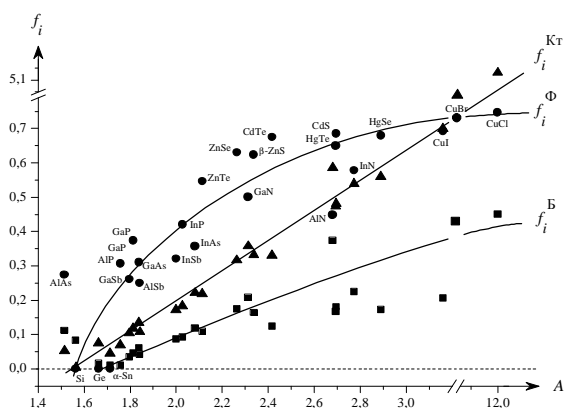


Рис. 1. Залежність ступенів іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^{Km}$  від фактора пружної анізотропії  $A$ .

де  $a_c^h$  і  $V_2^h$  – ступінь ковалентності (8) і енергія ковалентного зв'язку, розраховані в моделі гібридизованих орбіталей,  $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  – довжина хімічного зв'язку,  $a$  – період ґратки, параметр  $I = 0,88$ . Отже, зменшення  $C_s$  призводить до зменшення ступеня ковалентності  $a_c^h$  (збільшення ступеня іонності). Тоді дані монокристали можна було б розмістити в ряд іонності у послідовності її зменшення від  $\text{CuCl}$  до  $\text{AlN}$ , як вони розташовані у таблиці 1. Але механізм деформації кристалів з ґраткою типу алмаза і сфалериту не визначається тільки деформацією зсуву. Модуль зсуву  $C_s$  визначає величину опору деформації, зумовленої сколюючим напруженням, прикладеним до площини (110) у напрямку  $[110]$ , що призводить лише до розорієнтації гібридизованих орбіталей, які утворюють хімічний зв'язок, і, відповідно, зміни кута між ними. Нагадаємо, що у ковалентному кристалі при  $sp^3$  – гібридизації всі валентні кути у тетраедрі дорівнюють  $109^\circ 28'$ . Це призводить до зменшення стійкості кристалічної ґратки і збільшення ступеня іонності. Однак протидія кристалу деформації зсуву призводить до закручення тетраедрів зв'язку і зміщення атомів різних сортів  $A$  і  $B$  в елементарній комірниці, намагаючись при цьому зберегти кути тетраедра незмінними. Така компенсація напруг у кристалі супроводжується відповідним вирівнюванням довжин хімічних зв'язків  $d$  і валентних кутів, а, отже, і зменшенням модулів  $C_{44}$  (див. табл. 1). У сукупності стійкість кристалічних ґраток до деформації описується двома параметрами  $C_{44}$  і  $C_s$ :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{C_{44}}{C_s} \quad (19)$$

Зауважимо, що для визначення фактора пружної анізотропії  $A$  використані всі модулі пружності кубічних кристалів. Для пружно ізотропних кристалів ( $\text{W}$ ,  $\text{Co}$ )  $C_{44} = C_s$  і фактор пружної анізотропії  $A = 1$ . У ряді бінарних сполук, наведених

у таблиці 1,  $C_{11} \rightarrow C_{12}$  і модуль зсуву  $C_s \rightarrow 0$ , але зменшення при цьому модуля  $C_{44}$  суттєво сповільнює швидкість прямування пружної анізотропії до нескінченності. У результаті такої трансформації кристалічних ґраток даних сполук ступінь іонності зростає повільно, і саме тому спостерігається чітка кореляція між фактором пружної анізотропії  $A$  і ступенями іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^{Km}$ , визначеними з використанням різних методів (рис. 1).

За абсолютними числовими значеннями ступені іонності  $f_i^\Phi$ ,  $f_i^B$ ,  $f_i^{Km}$  відрізняються між собою. У той же час, для кристалів з чисто ковалентним типом хімічного зв'язку  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\alpha\text{-Sn}$   $f_i^\Phi = f_i^B = f_i^{Km} = 0$  (за шкалою Харрісона (8) ступінь іонності даних кристалів  $\alpha_p = 0$ ). Максимальні значення ступенів іонності спостерігаються для ізокатіонного ряду  $\text{CuCl} \rightarrow \text{CuBr} \rightarrow \text{CuI}$  для якого величини  $C_s$  і  $C_{44}$  – мінімальні, а фактор пружної анізотропії  $A$  – максимальний. Отже, шкали Філіпса, Борна і Кітінга можуть бути прокалібровані за ступенями іонності від  $f_i = 0$  до їх максимальних значень. У середині шкал іонності для ізоаніонних і ізокатіонних рядів (див., наприклад,  $\text{ZnTe} \rightarrow \text{CdTe} \rightarrow \text{HgTe}$ ,  $\text{AlP} \rightarrow \text{AlAs} \rightarrow \text{AlSb}$ ) виявляється однозначна закономірність у залежностях  $f_i(A)$ . Деяка розбіжність між шкалами у значеннях  $f_i$  призводить до зміни послідовності розміщення окремих сполук у рядах іонності. На рис. 1 відзначений тільки ряд іонності кристалів, впорядкований за значеннями величин  $f_i^\Phi$  [7]. Послідовність розміщення кристалів у рядах іонності за шкалами Борна і Кітінга (не наведена на рис. 1, внаслідок їх громіздкості) визначається за числовими значеннями  $f_i^B$  і  $f_i^{Km}$ , точність вимірювання яких залежить від методів вимірювання модулів пружності  $C_{ij}$  і структурної досконалості монокристалів [18–23].

Використавши співвідношення (9), (18) і (19), отримуємо аналітичний вираз для залежності  $f_i^\Phi(A)$ :

$$f_i^\Phi = 1 - \frac{C_{44} \cdot d^3}{\sqrt{3} \cdot I \cdot V_2^h \cdot A} \quad (20)$$

Як випливає із (20), переважаючий внесок у ступінь іонності  $f_i^\Phi$  дає модуль зсуву, оскільки  $C_{44}/A = C_s$ , а зміна ковалентної енергії зв'язку  $dV_2^h$  у ряді бінарних сполук свідчить про деформацію тетраедричних зв'язків і зміну кута  $\theta$  між гібридизованими орбіталами ( $dV_2^h = -IV_2^h q^2$ ). Розраховані за співвідношенням (20) величини  $f_i^\Phi$  задовільно узгоджуються з табличними значеннями, наведеними в [7] (величини  $V_2^h$  узяті із табл. 7,2 роботи [3], а  $C_s$  – наведені в табл. 1 даної роботи).

За експериментальними значеннями величин  $C_s$ ,  $C_{44}$ ,  $A$  отримані аналітичні вирази для емпіричних залежностей  $f_i^{\Phi, B, Km}(A)$ :

$$f_i^{\Phi}(A) = 0,63 + \frac{\log_2[A \cdot \log_{11} A]}{10 \cdot \log_5 A} \cdot A^{\frac{1}{5}};$$

$$f_i^B(A) = 0,81 \cdot \sqrt{A} - 1,05; f_i^{Km}(A) = 0,44 \cdot A - 0,69. \quad (21)$$

Аналіз експериментальних даних, проведений у даній роботі, показує, що при досягненні фізичних величин  $C_s$ ,  $C_{44}$  і  $A$  певних екстремальних значень відбувається дестабілізація структури кристалів, що може призвести навіть до зміни типу кристалічної ґратки. Як показано в роботі [7], при досягненні  $f_i^{\Phi}$  деякого критичного значення  $f_k = 0,785$  відбувається фазовий перехід кристалу від ґратки типу сфалериту до ґратки типу NaCl зі зміною координаційного числа від 4 до 6. Така метастабільність характерна для кристалів халькогенідів Mg, Cd і Hg (наприклад, для ізокатіонного ряду  $\text{HgO} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{HgSe} \rightarrow \text{HgTe}$  координаційні числа дорівнюють 6, (6–4), 4, 4, відповідно). Максимальні значення модулів зсуву  $C_s$  нітридів  $\text{AlN} \rightarrow \text{CaN} \rightarrow \text{InN}$  компенсуються зростанням модуля  $C_{44}$  і ступінь іонності вирівнюється до середніх значень  $f_i \approx 0,5$ . Однак, при їх кристалізації, переважаючий вплив сколюючої

напруги  $C_s$  призводить до сильної деформації тетраедричних зв'язків і появи політипізму. Дані сполуки при певних умовах кристалізуються одночасно як зі структурою сфалериту, так і вюрциту з більшою стійкістю гексагональної модифікації і тенденцією до пониження координаційного числа з 4 до 3 [24]. Аналогічні ситуації можуть виникати і поблизу точок фазового перетворення в обмежених твердих розчинах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [19, 21].

## Висновки

Аналіз експериментальних даних і теоретичних розрахунків показують, що ступені іонності  $f_i$  і ковалентності  $f_c$  можуть бути визначені за експериментальними значеннями модулів пружності кристалів з високою точністю. Запропоновано визначення ступенів іонності за шкалами Борна  $f_i^B$  і Кітінга  $f_i^{Km}$ . Отримані аналітичні вирази для емпіричних залежностей ступенів іонності від фактора пружної анізотропії  $f_i^{\Phi}(A)$ ,  $f_i^B(A)$  і  $f_i^{Km}(A)$ .

- [1] У. Харрисон, Теория твердого тела, пер. с англ. под ред. Р.А. Сурица (Мир, Москва, 1972).
- [2] Ч. Коулсон, Валентность, пер. с англ. под ред. Н.Д. Соколова (Мир, Москва, 1965).
- [3] У. Харрисон, Электронная структура и свойства твердых тел, т.1, пер. с англ. под ред. Ж.И. Аферова (Мир, Москва, 1983).
- [4] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров, ФТТ 47(9), 1559 (2005).
- [5] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960).
- [6] В.М. Яковлев, В.А. Терентьев, Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 4(22), 152 (2001).
- [7] J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Acad. Press., New York and London, 1973).
- [8] V.K. Bashenov, R.A. Alarashi, M.G. Foigel, Phys. Stat. Sol. (b). 63(1), 403 (1974).
- [9] S.T. Pantelides, W.A. Harrison, Phys. Rev. B. 1(8), 3006 (1975).
- [10] М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица (ИЛ, Москва, 1958).
- [11] Физическая акустика. Динамика решетки, под ред. У. Мэзона, пер. с англ. под ред. И.Л. Фабелинского (Мир, Москва, 1968).
- [12] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута, Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов (Наукова Думка, Киев, 1982).
- [13] S. Haussuhl, Phys. Kondens. Mater. 6, 181 (1967).
- [14] Г. Хантингтон, пер. с англ. под ред. А.В. Степанова, УФН 74(2), 303; 74(3), 461 (1961).
- [15] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов (Наука, Москва, 1985).
- [16] P.N. Keating, Phys. Rev. 145, 637 (1966).
- [17] R.M. Martin, Phys. Rev. B. 6(12), 4546 (1972).
- [18] В.П. Михальченко, ФТТ. 45(3), 429 (2003).
- [19] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, З.Д. Ковалюк, В.М. Фрасуняк, Металофізика і новітні технології 33(8), 1137 (2011).
- [20] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, В.О. Хандожко, V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Ужгород, 2011) с. 371.
- [21] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, О.М. Кнігініцька, І.М. Юрійчук, Металофізика і новітні технології 34(7), 935 (2012).

- [22] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, З.Д. Ковалюк, Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів (Золоті литаври, Чернівці, 2012).
- [23] Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, Ультразвуковые методы в физике твердого тела (Мир, Москва, 1972).
- [24] С.А. Тарасов, А.Н. Пихтин, Полупроводниковые оптоэлектронные приборы (Издательство СПбГЭТУ «Лети», Санкт-Петербург, 2008).

M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.I. Melnyk, I.G. Kurek, O.M. Gorda, M.M. Gunko

## Chemical Bond, Anisotropy and Structural Stability of Single Crystals

*Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, (0372)-54-44-00,  
e-mail: [ft2010@bigmir.net](mailto:ft2010@bigmir.net)*

The determination of the nature of chemical bonding in crystals with diamond and sphalerite type of lattice by acoustic method is proposed. It is shown that forming chemical bond in the binary compounds  $A^N B^{8-N}$  is accompanied by a corresponding alignment of bond lengths  $d$  and change of bond angles  $\theta$ , which directly affect the elastic properties of single crystals. The analytical expressions for determining the degree of ionicity  $f_i$  on the Phillips, Born and Keating scales depending on the elastic anisotropy factor  $A$  were obtained.