

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123:21

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В РАСПЛАВАХ  
БИНАРНЫХ АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА  
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>

© 2020 г. А. А. Ащеулов<sup>а</sup>, О. Н. Маник<sup>а, \*</sup>, Т. О. Маник<sup>б</sup>, В. Р. Билинский-Слотыло<sup>а</sup>,  
А. Д. Изотов<sup>с</sup>, И. В. Федорченко<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000 Украина

<sup>б</sup>Военно-техническая академия им. Ярослава Домбровского,  
ул. Ген. Сильвестра Калиского, 2, Варшава-49, 00-908 Польша

<sup>с</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: slotulo@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Предложен и рассмотрен комплексный подход к формированию ближнего порядка расплавов бинарных антимонидов кадмия и цинка с учетом особенностей тонкой структуры химической связи и межатомного взаимодействия в полупроводниковых соединениях группы A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>. Разработана методика и проведены расчеты энергии разрыва неэквивалентных химических связей в антимонидах кадмия и цинка в зависимости от межатомных расстояний и атомных характеристик исходных компонентов.

*Ключевые слова:* полупроводники, антимониды кадмия и цинка, электронная структура

DOI: 10.31857/S0044457X20090020

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения группы A<sup>II</sup>B<sup>V</sup> широко используются в электронной технике [1–10]. В связи с этим следует выделить два наиболее важных направления работ. Первое исходит из задачи совершенствования технологии существующих приборов. Второе включает в себя разработку новых материалов [1, 11–17].

Оба направления связаны с изучением диаграмм состояния, фазовых превращений как между твердыми фазами, так и в области плавления, природы химической связи [18–24]. Следует отметить, что последовательной теории фазовых превращений с позиций химической связи пока еще нет. Поэтому особо важным и актуальным становится проведение исследований взаимозависимости макроскопических свойств исследуемых материалов с их микроскопическими характеристиками с позиций химической связи. Решение задачи создания новых материалов с необходимыми параметрами требует сочетания эмпирического и квантово-теоретического подходов к взаимосвязи свойств элементов и образуемых ими соединений.

Теоретический анализ многочисленных эмпирических зависимостей связан с пересмотром си-

стемы сложившихся взглядов на проблему межатомного взаимодействия, а также с появлением качественно новых представлений, которые не являются результатом развития существующих теорий, а зачастую отрицают некоторые из них.

### *Квантовые модели электронного строения и межатомного взаимодействия соединений группы A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>*

На основе результатов работ [15, 16, 20] о термической перегруппировке атомов, способах оптимизации материалов, взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения нами построены уравнения, связывающие величины ионных радиусов с числом электронов на орбитах атомов.

Наиболее простые соотношения получены путем постулирования линейной зависимости числа электронов во внешней оболочке атома от логарифма его радиуса Ферми. Взаимосвязь тангенса угла наклона  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg R_v}{\Delta n}$  и электроотрицательностей исключает возможность произвольного изменения сопоставляемых величин.

Хорошее согласование комплекса опытных данных дает постулируемая в [20] зависимость:

$$\lg R_u^x = \lg R_{uA}^0 - xt\alpha_A, \quad (1)$$

где  $R_{uA}^0$  — радиус атома в невозбужденном состоянии, а  $x$  — валентность.

Поскольку уравнение (1) описывает изменение  $R_u$  атомов А и В при изменении числа электронов на орбитах каждого, то допуская равенство абсолютных значений зарядов взаимодействующих атомов, зависимость (1) принимает вид системы уравнений:

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^0 - xt\alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + xt\alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{uA}^{+x} + R_{uB}^{-x}. \quad (4)$$

$d$  — сумма ионных радиусов, равная межатомному расстоянию.

С позиций квантового подхода формально система уравнений (2)–(4) рассматривает геометрические условия контакта сферических электронных облаков с разным уровнем плотности на границе.

Поэтому необходимы дополнительные критерии, позволяющие перевести систему (2)–(4) на формализм квантовой химии с учетом тонкой структуры химической связи. Для этого необходимо проанализировать зависимость межатомных расстояний от эффективных зарядов. Результаты анализов показали, что в любой точке, кроме  $d_1 = d_{\min}$ , плотность заряда на границе ионов различна.

Для определения эффективных зарядов и эффективных радиусов в связях с  $d_1 < d_{\min}$  образование связи А–В сопровождается уходом электронов на другие направления межатомного взаимодействия, т.е. связь становится донорной. При этом удаление электронов ( $+\Delta q$ ) или их локализация ( $-\Delta q$ ) на данном направлении связи одинаково изменяет значения зарядов, которые имеет данная пара при  $d_1 = d_{\min}$ . При таком подходе система (2)–(4) переходит в систему:

$$\lg R_{uA}^{ZA} = \lg R_{uA}^0 - \left( z_{\min} + \frac{\Delta q}{2} \right) t\alpha_A, \quad (5)$$

$$\lg R_{uB}^{ZB} = \lg R_{uB}^0 - \left( z_{\min} + \frac{\Delta q}{2} \right) t\alpha_B, \quad (6)$$

$$d_1 = R_{uA}^{ZA} + R_{uB}^{ZB}, \quad (7)$$

где  $z$  — порядковый номер элемента в таблице Менделеева,  $\Delta q$  — поправка к эффективному заряду, позволяющая согласовать теоретическую часть с экспериментальной.

Плотность заряда, рассчитанная в кристаллохимическом подходе ( $x_A = -x_B$ ), корректна с кван-

товой точки зрения только при  $d_1 = d_{\min}$ , но этого достаточно, чтобы система (5)–(7) решалась при известном  $d_1$  [20].

Таким образом, в результате учета квантовой интерпретации эмпирического материала путем сочетания принципов теоретического и экспериментального подходов в едином количественном методе расчета электронного строения вещества получена зависимость энергии связей неэквивалентных орбиталей от их длины и электронных конфигураций атомов в соединениях  $A^{IV}B^V$ .

В отличие от результатов, полученных в [20], построение рабочей формулы нами выполнено с учетом требований теории подобия, и выражение для энергии связей приняло вид:

$$D_{A-B}^i = \frac{C_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(t\alpha_A + t\alpha_B)} \left( \frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (8)$$

где  $R_{uA(B)}^0$  и  $t\alpha_{A(B)}$  — коэффициенты уравнений (2)–(4) для атомов А и В, а  $R_{uA}$  и  $R_{uB}$  — эффективные радиусы их ионов в связи А–В длиной  $d_i$ ;  $i$  — принимает значения, равные количеству неэквивалентных межатомных расстояний в исследуемом соединении;  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные.

$C_1$  — коэффициент, отражающий взаимосвязь размерных и энергетических характеристик межатомного взаимодействия, таких как потенциалы ионизации, эффекты экранирования, электроотрицательность с эффективными радиусами и межатомными расстояниями. В случае использования несистемных единиц, когда расстояние измеряется в Å,  $C_1$  измеряется в эВ.

$C_2$  — коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры, химической связи и отражающий количественную связь между коэффициентами  $t\alpha_A$  и  $t\alpha_B$  из уравнений (2)–(4) с величинами  $d_i$  и  $(R_{uA}/R_{uB})$ . С учетом требований теории подобия коэффициент  $C_2$  выбирается безразмерным. Апробация полученных уравнений проведена путем расчетов эффективных зарядов, эффективных радиусов и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) в расплавах антимонидов кадмия и цинка.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В качестве объекта исследования выбраны антимониды кадмия и цинка [21–24]. Особенностью химической связи в кристаллах ZnSb является то, что каждый атом Zn в своем ближайшем окружении имеет три атома Sb и один атом Zn, а каждый атом Sb имеет три ближайших атома Zn и один атом Sb. Всего имеется пять семейств НГО, различных как по межатомным расстояниям, так и по составу компонентов ( $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$  — соответ-

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнений (2)–(4) исходных компонентов соединений группы  $A^{II}B^V$ 

$z$	Элемент	$R_u^0, \text{Å}$	$\text{tg}\alpha$	$z$	Элемент	$R_u^0, \text{Å}$	$\text{tg}\alpha$
4	Be	1.130	0.2650	41	Nb	1.465	0.063
12	Mg	1.600	0.1960	48	Cd	1.510	0.097
15	P	1.040	0.0950	51	Sb	1.450	0.074
20	Ca	2.020	0.1510	56	Ba	2.240	0.115
23	V	1.468	0.0750	73	Ta	1.469	0.060
30	Zn	1.370	0.1350	80	Hg	1.550	0.068
33	As	1.220	0.0835	83	Bi	1.650	0.068
38	Sr	2.200	0.1450				

**Таблица 2.** Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации НГО в кристаллах ZnSb

Параметр	Zn–Sb			Sb–Sb	Zn–Zn
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
$d_i^{(\text{эксп})}, \text{Å}$	2.6400	2.6400	2.7600	2.8000	2.8200
$d_i^{(\text{теор})}, \text{Å}$	2.6405	2.6440	2.7640	2.7943	2.8203
$R_u^{\text{Zn}}, \text{Å}$	0.9800	0.9750	1.0210	–	1.4100
$R_u^{\text{Sb}}, \text{Å}$	1.6640	1.6690	1.7450	1.3975	–
$\Delta q$ связи $\varphi_j$	0.0874	0.0279	0.0169	0.0345	0.0290
$D^i, \text{эВ}$	1.5544	1.5526	1.4808	2.3327	1.1955

ствуют связям Zn–Sb различной длины, а также  $\varphi_4$ (Sb–Sb) и  $\varphi_5$ (Zn–Zn)). Аналогичную структуру имеет CdSb:  $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$  – соответствуют связям Cd–Sb различной длины, а также  $\varphi_9$ (Sb–Sb) и  $\varphi_{10}$ (Cd–Cd) [21, 22].

Для решения поставленной задачи необходимо записать систему уравнений (5)–(7) для каждой  $i$ -НГО. Затем путем решения обратной задачи по известным межатомным расстояниям  $d_i$  ( $1 \leq i \leq 10$ ) найти  $R_{u\text{Cd}}, R_{u\text{Sb}}$  в кристаллах CdSb и  $R_{u\text{Zn}}, R_{u\text{Sb}}$  в кристаллах ZnSb.

Решение системы логарифмических трансцендентных уравнений проводили численными методами. Задавали погрешность  $\varepsilon \geq d_i^{(\text{эксп})} - d_i^{(\text{теор})}$ , которая в нашем случае для всех  $i$  не превышала 0.1%. Точность расчетов ограничивалась точностью экспериментальных методов нахождения межатомных расстояний.

Необходимые для составления систем уравнений (5)–(7) коэффициенты  $R_u^0$  и  $\text{tg}\alpha$  находили по методике [20]. Результаты проведенных расчетов для всех компонентов соединений  $A^{II}B^V$  приведены в табл. 1.

Эти результаты согласуются с данными [20] и позволяют провести расчеты межатомного взаимодействия в соединениях группы  $A^{II}B^V$ .

С целью корректного использования формализма НГО в численных расчетах в настоящей ра-

боте построена зависимость  $d_i$  от  $z^{\text{эф}}$ , из которой следует, что для CdSb  $d_{\text{min}} = 2.9271 \text{ Å}$ , а в случае ZnSb  $d_{\text{min}} = 2.7233 \text{ Å}$ . В обоих случаях  $d_{\text{min}}$  превышает реальные межатомные расстояния вдоль соответствующих связей. Все это привело к необходимости перерасчета эффективных зарядов для каждой связи.

Далее с учетом указанных выше замечаний рассчитаны ионные радиусы  $R_{u\text{Cd}}, R_{u\text{Sb}}$  и  $\Delta q_i$  для соединений Cd–Sb, а также  $R_{u\text{Zn}}, R_{u\text{Sb}}$  и  $\Delta q_i$  для соединений Zn–Sb.

Результаты расчетов эффективных зарядов, эффективных радиусов и энергии диссоциации

**Таблица 3.** Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации НГО в кристаллах CdSb

Параметр	Cd–Sb			Sb–Sb	Cd–Cd
	$\varphi_6$	$\varphi_7$	$\varphi_8$	$\varphi_9$	$\varphi_{10}$
$d_i^{(\text{эксп})}, \text{Å}$	2.8400	2.9100	2.8100	2.810	2.9900
$d_i^{(\text{теор})}, \text{Å}$	2.8398	2.9102	2.8102	2.810	2.9894
$R_u^{\text{Cd}}, \text{Å}$	1.4408	1.4813	1.4239	–	1.4947
$R_u^{\text{Sb}}, \text{Å}$	1.3990	1.4289	1.3865	1.405	–
$\Delta q$ связи $\varphi_j$	0.2100	0.0860	0.2630	0.185	0.0500
$D^i, \text{эВ}$	2.0300	1.9800	2.0500	2.318	1.7340

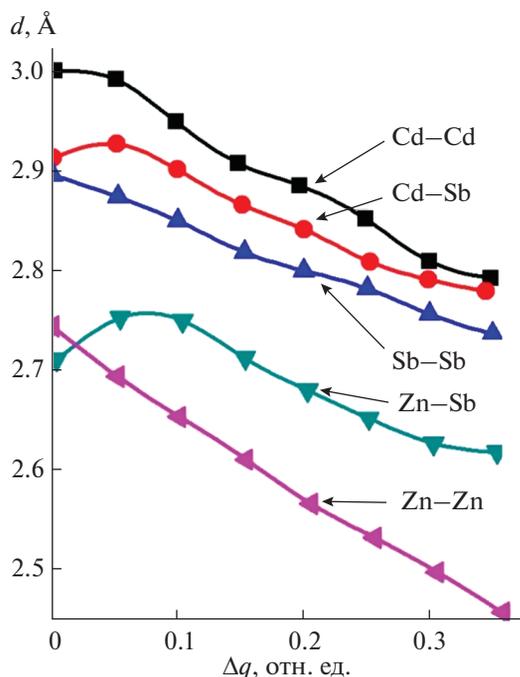


Рис. 1. Зависимость  $d = f(\Delta q)$ .

НГО для кристаллов ZnSb приведены в табл. 2, а для кристаллов CdSb – в табл. 3.

Анализ приведенных результатов показал, что вывод полуэмпирических зависимостей, исполь-

зуемых для вычисления эффективных радиусов, при образовании химических связей, эффективных зарядов при расчетах перераспределения электронной плотности между неэквивалентными химическими связями, энергии взаимодействия (энергии связей) между неоднородными и однородными атомами в различных молекулярных группировках, которые имеют место при синтезе соединений  $A^{II}B^V$ , различающихся по стехиометрии, структуре, типу химической связи и физико-химическим свойствам, дает основание утверждать, что использование вышеуказанных методов и подходов позволяет перейти к решению задач прогнозирования физико-химических свойств в материаловедении.

На рис. 1 приведена зависимость межатомных расстояний неэквивалентных орбиталей от перераспределения электронной плотности на них. С ростом межатомных расстояний энергия взаимодействия атомов должна уменьшаться. В то же время, изменение электронной плотности на связях может как усиливать этот эффект, так и ослаблять.

На рис. 2 приведены зависимости энергии диссоциации НГО в соединениях Zn–Sb от коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$ , а на рис. 3 – аналогичные зависимости для соединений антиминоидов кадмия. Представленные зависимости значительно расширяют технологические возможности получения новых материалов путем учета формализма тонкой структуры химической связи, особенно-

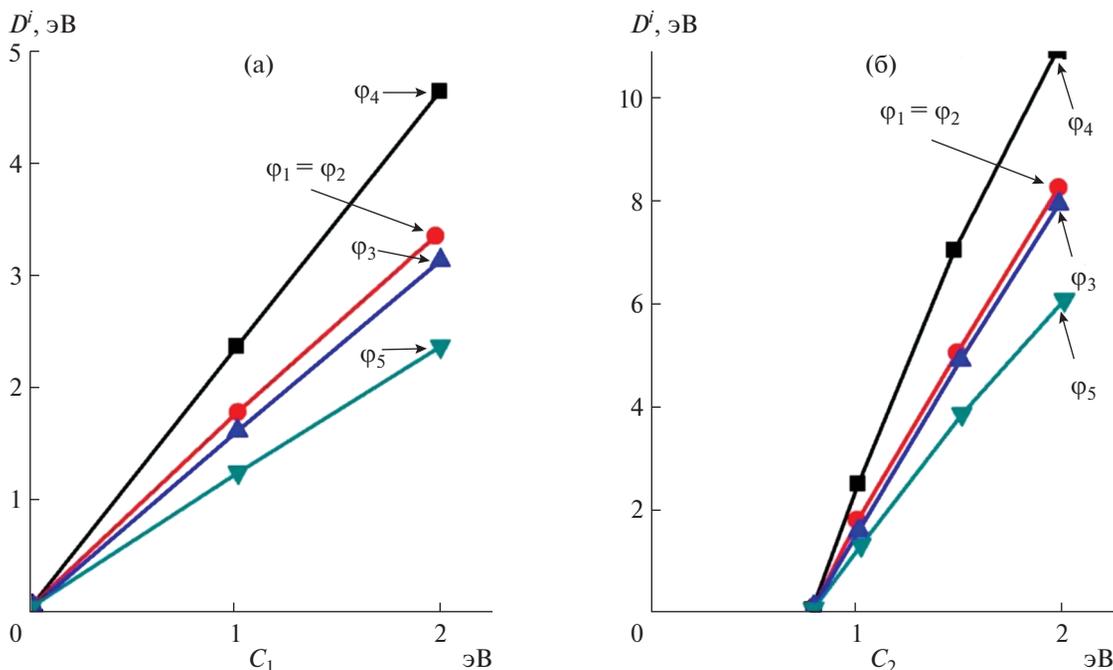


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации  $D^i$  неэквивалентных химических связей от значений коэффициента  $C$  в ZnSb: а –  $C_1$ ; б –  $C_2$ .

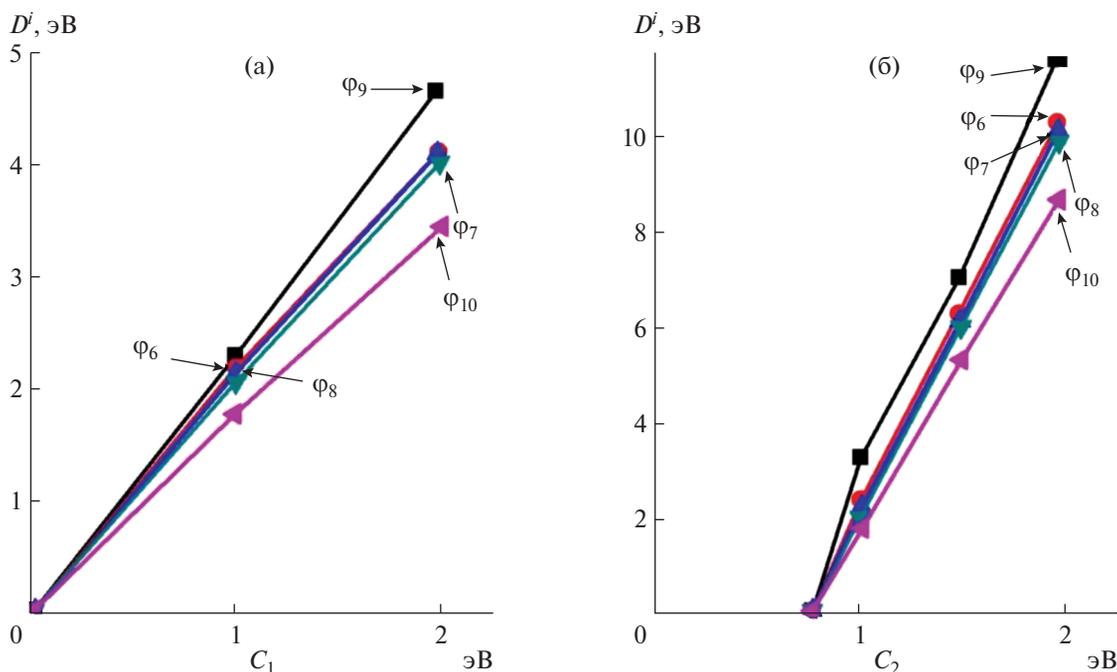


Рис. 3. Зависимость энергии диссоциации  $D^i$  неэквивалентных химических связей от значений коэффициента  $C$  в CdSb: а –  $C_1$ ; б –  $C_2$ .

сти эвтектико-перитектических реакций [1], образование метастабильных и стабильных фаз [16], уточняют протекание эндотермических и экзотермических реакций синтеза и термической перегруппировки атомов [15] при формировании ближнего порядка в расплавах антимонидов кадмия и цинка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод построения теоретических моделей ближнего порядка расплавов антимонидов кадмия и цинка с учетом их тонкой структуры химической связи и впервые показано, что перераспределение электронной плотности ведет к образованию донорной и акцепторной химических связей. Это позволило разработать методику и провести расчеты энергии разрыва неэквивалентных химических связей в антимонидах кадмия и цинка в зависимости от межатомных расстояний и атомных характеристик исходных компонентов. Отмечено, что полученные результаты хорошо согласуются с расчетами параметров химической связи методами микроскопической теории стабильных и метастабильных фаз, что существенно оптимизирует технологические возможности синтеза материалов на основе антимонидов кадмия и цинка с прогнозируемыми параметрами.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы  $A^{II}B^V$ . М.: Наука, 1978. 256 с.
2. Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск, 2010. 220 с.
3. Chai R.G., Lou Z., Shen G.Z. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 5. P. 4581. <https://doi.org/10.1039/c8tc06383d>
4. Zhou B.Q., Sun C., Wang X. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 30. P. 27098. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10042>
5. Trukhan V.M., Izotov A.D., Shoukavaya T.V. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 9. P. 868. [Трухан В.М., Изотов А.Д., Шёлковая Т.В. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 941.] <https://doi.org/10.1134/S0020168514090143>
6. Fischer A., Scheidt E.-W., Scherer W. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 22. P. 224309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224309>
7. Hermet P., Koza M.M., Ritter C. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 106. P. 87118. <https://doi.org/10.1039/c5ra16956a>
8. Fischer A., Eklof D., Benson D.E. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8691. <https://doi.org/10.1021/ic501308q>
9. Popov P.A., Oleinik E.A., Trukhan V.M. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 3. P. 237. [Попов П.А., Олей-

- ник Е.А., Трухан В.М. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 249.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168518030123>
10. *Trukhan V.M., Marenkin S.F., Shoukavaya T.V.* // Crystallogr. Reports. 2014. V. 59. № 1. P. 53.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774514010180>
11. *Marenkin S.F., Izotov A.D., Fedorchenko I.V., Novotortsev V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 295. [Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030146>
12. *Nipran G.D., Aronov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1565. [Нипран Г.Д., Аронов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1312.]  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201818501018>
13. *Dzhamamedov R.G., Arslanov T.R., Mollaev A.Yu., Kochura A.V.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 1104.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.014>
14. *Kim K., Kaviani M.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 15. P. 155203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155203>
15. *Псарев В.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 77. № 6. С. 1055.
16. *Ащеулов А.А., Воронка Н.К., Маренкин С.Ф., Раренко И.М.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 9. С. 1049.
17. *Mekhiya A.B., Kazakov A.A., Oveshnikov L.N. et al.* // Semiconductors 2019. V. 53. № 11. P. 1439. [Мехия А.Б., Казаков А.А., Оवेशников Л.Н. и др. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 11. С. 1479.]  
<https://doi.org/10.1134/S1063782619110137>
18. *Marenkin S.F., Novodvorsky O.A., Shorokhova A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 9. P. 897. [Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Шорохова А.В. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 973.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514090076>
19. *Trukhan V.M., Soshnikov L.E., Marenkin S.F., Haliakovich T.V.* // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 9. P. 901. [Трухан В.М., Сошников Л.Е., Маренкин С.Ф., Голякевич Т.В. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 9. С. 1031.]  
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0233-7>
20. *Приходько Э.В.* // Известия ВУЗ. Черная металлургия. 1991. № 2. С. 1.
21. *Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R.* // Thermoelectricity. 2016. № 5. P. 57.
22. *Маник О.Н., Маник Т.О., Билинский-Слотыло В.Р.* // Термоэлектричество. 2018. № 4. С. 33.
23. *Benson D., Sankey O.F., Haussermann U.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 12. P. 125211.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125211>
24. *Wang S.Y., Yang J., Wu L.H. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 3. P. 1071.  
<https://doi.org/10.1021/cm504398d>