

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123:21

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В РАСПЛАВАХ
БИНАРНЫХ АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ A^{II}B^V

© 2020 г. А. А. Ащеулов^а, О. Н. Маник^{а, *}, Т. О. Маник^б, В. Р. Билинский-Слотыло^а,
А. Д. Изотов^с, И. В. Федорченко^с

^аЧерновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000 Украина

^бВоенно-техническая академия им. Ярослава Домбровского,
ул. Ген. Сильвестра Калиского, 2, Варшава-49, 00-908 Польша

^сИнститут 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^{II}B^V. 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^{II}B^V 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^{II}B^V*

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 $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg R_{\text{и}}}{\Delta n}$ 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, Δq — 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 (Φ_1, Φ_2, Φ_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
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_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	–
Δq связи φ_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 φ_4 (Sb–Sb) и φ_5 (Zn–Zn)). Аналогичную структуру имеет CdSb: $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$ – соответствуют связям Cd–Sb различной длины, а также φ_9 (Sb–Sb) и φ_{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_{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 Δq_i для соединений Cd–Sb, а также $R_{u\text{Zn}}, R_{u\text{Sb}}$ и Δq_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
	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{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	–
Δq связи φ_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

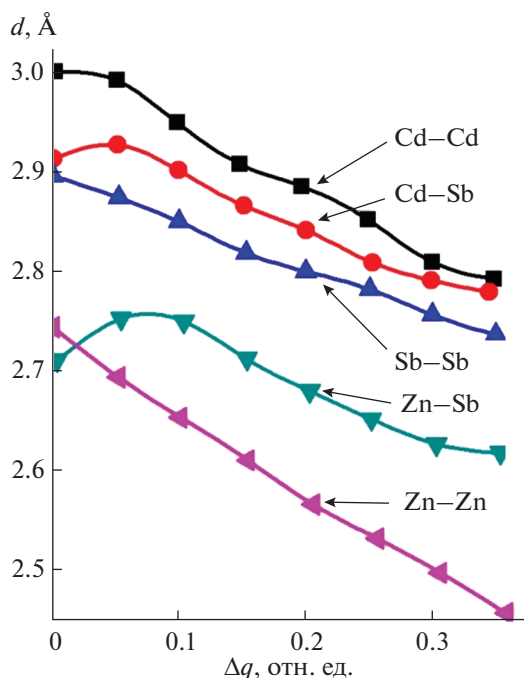


Рис. 1. Зависимость $d = f(\Delta q)$.

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-

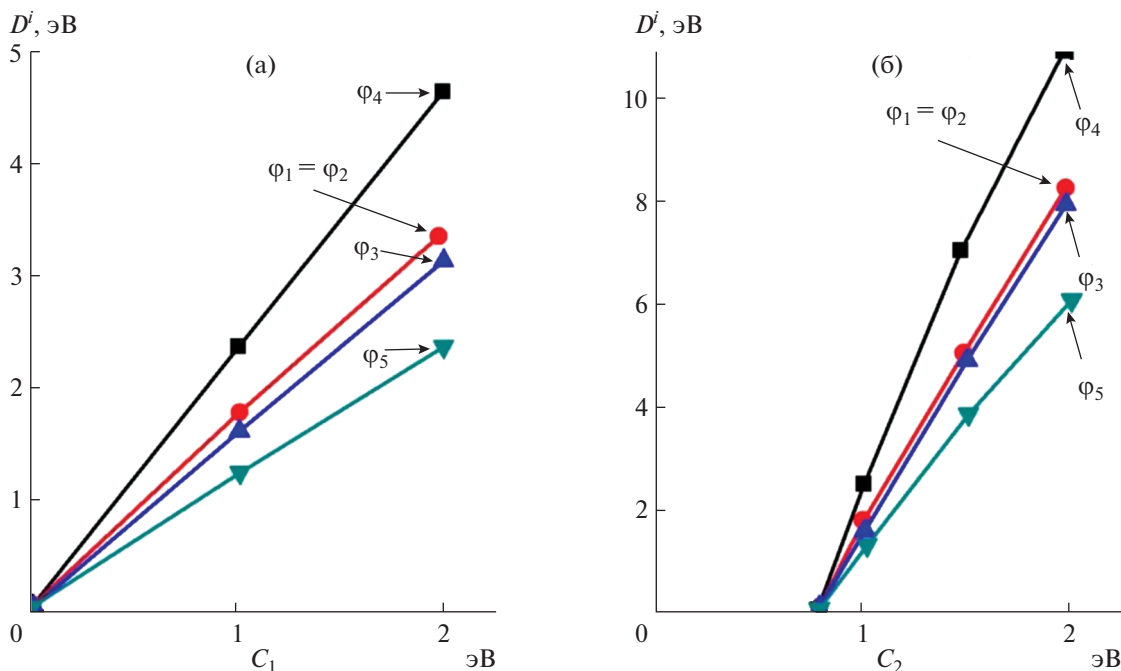


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации D^i неэквивалентных химических связей от значений коэффициента C в ZnSb: а – C_1 ; б – C_2 .

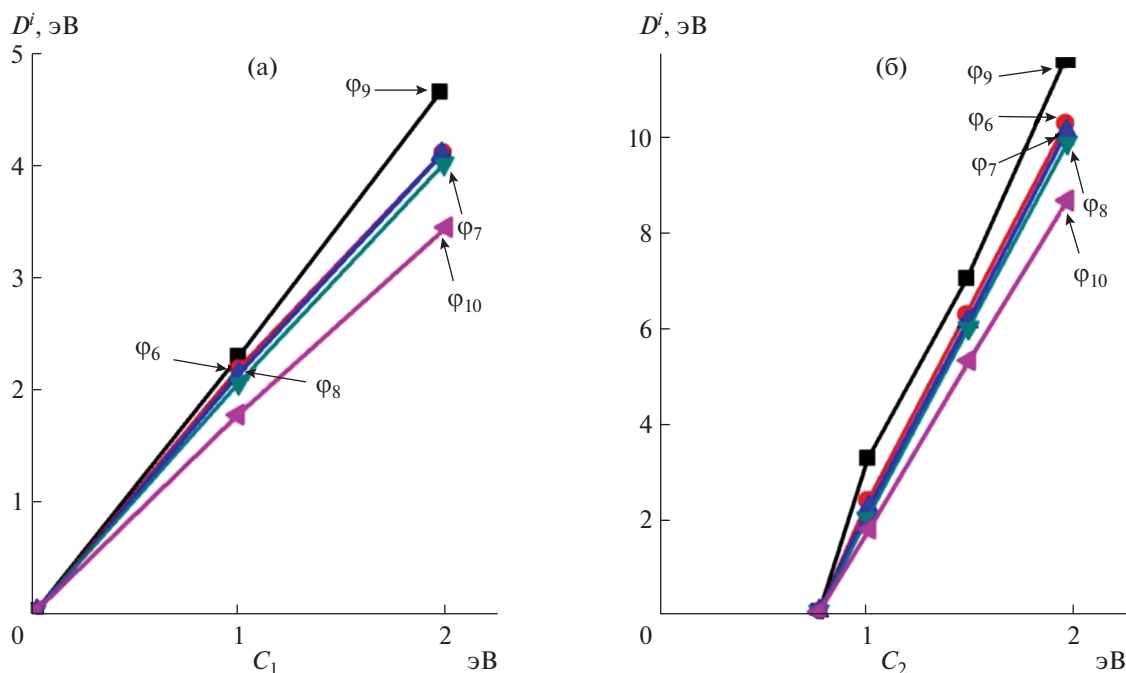


Рис. 3. Зависимость энергии диссоциации D^i неэквивалентных химических связей от значений коэффициента C в CdSb: а – C_1 ; б – C_2 .

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>