

УДК 537.32

Маник О. Н. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Маник Т. О. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Билинский-Слотыло В. Р. канд. физ.-мат. наук^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatysh@gmail.com

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина; e-mail: anatysh@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛАХ $ZnSb$

Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллах $A^{II}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ (бинарных соединений). На основе квантовомеханического и квантостатистического подходов проведены расчеты энергии Ферми, эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности, энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) $ZnSb$. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе $ZnSb$ n- и p-типов, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 8., Рис. 3.

Ключевые слова: неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные заряды, эффективные радиусы, энергия диссоциации.

Введение

Настоящая работа является продолжением начатых в [1–5] исследований природы химической связи в низкосимметричных кристаллах $ZnSb$ с помощью разрабатываемого нами подхода [6]. В качестве объекта исследования был выбран $ZnSb$ не случайно. Это перспективный материал для использования в термоэлектрических приборах. Детальный обзор работ, посвященных исследованию физических свойств, кристаллической структуры и технологии получения, приведен в [7]. Этот материал имеет высокие значения термоэлектрической добротности. Интересными являются его анизотропные свойства с точки зрения построения теоретических моделей синтеза новых искусственных композитных материалов. Специфические особенности этого материала вместе с высоким уровнем изученности позволяют проводить построение различных теоретических моделей путем решения обратных задач [8], отражающих природу вещества на всех этапах исследования и описать зависимость свойств исследуемого материала от состава, кристаллической структуры, параметров энергетического спектра.

Однако следует также отметить, что ряд вопросов, касающихся технологии получения высококачественных материалов на основе антимонида цинка, остаются открытыми и носят противоречивый характер. Так, диаграмма состояния цинк-сурьма, приведенная в [7] и являющаяся наиболее разумным компромиссом между имеющимся сейчас литературными данными, не

объясняет характер фазовых превращений в этой системе как между твердыми фазами, так и в области плавления. Термодинамические константы антимонидов цинка почти не исследованы.

В связи с этим особо важным и актуальным становится проведение исследований дающих возможность количественно описать взаимозависимость макроскопических свойств исследуемых материалов с их микроскопическими характеристиками с позиций природы химической связи. Сочетание принципов двух разных подходов – теоретического и экспериментального – не является механическим суммированием каких-либо понятий или приемов вычислений. Теоретическое осмысливание многочисленных эмпирических зависимостей связано с пересмотром системы сложившихся взглядов на проблему межатомного взаимодействия, с появлением качественно новых, нестандартных представлений, которые не только не являются результатом последовательного развития различных направлений существующих теорий, но и отрицают некоторые из них. Поэтому путь к решению задачи лежит через анализ эмпирического материала и квантово теоретического описания взаимосвязи свойств элементов и образуемых ими соединений.

Квантовомеханические модели электронного строения ZnSb

В работе [6] анализ эмпирической информации о свойствах элементов и электронном строении образуемых ими соединений проводился с позиций ионных радиусов R_u .

Были построены полуфеноменологические уравнения, связывающие величину R_u с числом электронов n на орбиталях атомов. Наиболее простые соотношения были получены путем постулирования линейной зависимости числа электронов во внешней оболочке атома от логарифма его фермиевского радиуса. Взаимосвязь тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta \lg R_u}{\Delta n}$ из электроотрицательностей исключает возможность произвольного изменения сопоставляемых величин.

Хорошее согласование комплекса опытных данных дает постулируемая в [6] зависимость:

$$\lg R_u^x = \lg R_{uA}^0 - x \text{tg } \alpha, \quad (1)$$

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

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

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

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

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

С позиций квантовомеханического 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 язык квантовой химии. Для этого необходимо проанализировать зависимость межатомных расстояний от эффективных зарядов: $d_1 = f(z_{эф})$. Оказалось, что в любой точке этой зависимости, кроме $d_1 = d_{min}$, плотность состояний на границе ионов – различна.

Для определения эффективных зарядов и эффективных радиусов в связях с $d_1 < d_{min}$ образование связи ($A-B$) 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:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB}, \quad (5)$$

$$\lg R_{uA}^{zA} = \lg R_{uA}^0 - \left(z_{min_A} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (6)$$

$$\lg R_{uB}^{zB} = \lg R_{uB}^0 - \left(z_{min_B} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_B. \quad (7)$$

Функция $d_1 = f(z_{эф})$ рассчитанная в кристаллохимическом подходе ($x_A = -x_B$), корректна с квантовомеханической точки зрения только при $d_1 = d_{min}$, но этого достаточно, чтобы система (5) – (7) решалась при известном d_1 .

Эффективные заряды и эффективные радиусы атомов НГО в кристаллах ZnSb

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 НГО, различных как по межатомным расстояниям, так и по составу компонентов ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – соответствуют связям Zn-Sb различной длины, а также $\varphi_4(Sb-Sb)$ и $\varphi_5(Zn-Zn)$).

Для решения поставленной задачи система (5) – (7) записывалась для каждой i -НГО, а затем путем решения обратной задачи по известным межатомным расстояниям $d_1 (1 \leq i \leq 5)$ находились $R_{uZn}^{(i)}, R_{uSb}^{(i)}, \Delta q$. При этом точность расчетов ограничивалась точностью экспериментальных методов нахождения межатомных расстояний. Погрешность при таком подходе для всех НГО ($1 \leq i \leq 5$) не превышала 0.01 %.

Необходимые для проведения расчетов значения $R_{Zn}^0, R_{Sb}^0, \operatorname{tg} \alpha_{Zn}, \operatorname{tg} \alpha_{Sb}$ были найдены по методике [6]. В результате проведенных расчетов были получены численные значения:

$$R_{Zn}^0 = 1.37 \text{ \AA}; \quad R_{Sb}^0 = 1.45 \text{ \AA}; \\ \operatorname{tg} \alpha_{Zn} = 0.135; \quad \operatorname{tg} \alpha_{Sb} = 0.074. \quad (8)$$

Далее в настоящей работе была построена диаграмма $d_1 = f(z_{ieff})$. На рис. 1 приведена зависимость межатомных расстояний d_1 связей $\varphi_i (Zn_x - Sb_{-x})$ (в ангстремах) от эффективных зарядов x в диапазоне $-4 \leq x \leq 4$. Минимум на этой зависимости реализуется при $d_{min} = 2,7233 \text{ \AA}$, который превышает реальные межатомные расстояния вдоль $\varphi_1 (Zn - Sb)$, $\varphi_2 (Zn - Sb)$ и меньше d_3 для связей $\varphi_3 (Zn - Sb)$. Результаты

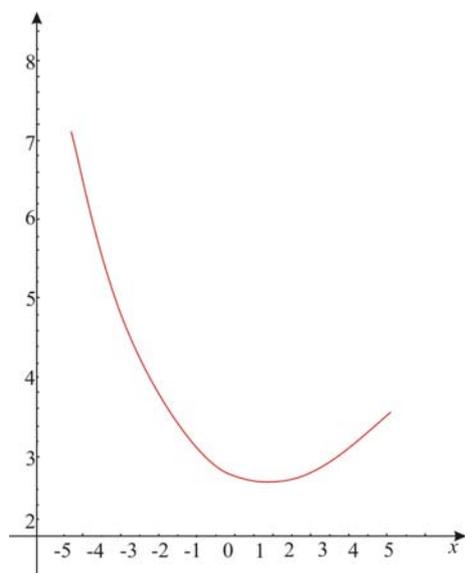


Рис. 1. Диаграмма $d_1 = f(x)$ изменения эффективных зарядов атомов Zn и Sb в зависимости от длины связи между ними.

расчетов эффективных радиусов R_{ui} , межатомных расстояний d_i , перераспределения электронной плотности Δq приведены в таблице.

Таким образом, в результате учета квантовомеханической интерпретации эмпирического материала путем сочетания принципов различных подходов – теоретического и экспериментального – в едином количественном методе расчета электронного строения вещества в настоящей работе была получена зависимость энергий связей НГО от их длин и электронных конфигураций атомов в кристаллах ZnSb. В отличие от работы [6], в настоящей работе построение рабочей формулы выполнено с учетом требований теории подобия и выражение для энергии связей НГО в кристаллах ZnSb принимает вид:

$$D_{A-B}^{(j)} = \frac{C_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B)} \left(\frac{C_2 d_j}{d_j^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_j} \right), \quad (9)$$

где $R_{uA(B)}^0$ и $tg\alpha_{A(B)}$ – коэффициенты уравнений (2) – (4) для атомов A и B , а R_{uA} и R_{uB} – эффективные радиусы их ионов в связи $(A-B)$ длиной $d_i (1 \leq i \leq 5)$; 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 ангстремах, C_1 – изменяется в электронвольтах;

C_2 – коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры, химической связи и отражает количественно связь между коэффициентами $tg\alpha_A$ и $tg\alpha_B$ из уравнений (2) – (4) с величинами d_j и (R_{uA}/R_{uB}) – с учетом требований теории подобия коэффициент C_2 выбирается безразмерным.

Таблица

Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей в кристаллах ZnSb

$R_{us}, \Delta q, D_j$ \ φ_j	$\varphi_1 (Zn-Sb)$	$\varphi_2 (Zn-Sb)$	$\varphi_3 (Zn-Sb)$	$\varphi_4 (Sb-Sb)$	$\varphi_5 (Zn-Zn)$
$d_j^{эксн} (\text{Å})$	2.64	2.64	2.76	2.80	2.82
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.6455	2.644	2.766	2.7943	2.8203
$R_u^{Zn} (\text{Å})$	0.98	0.975	1.021	–	1.41
$R_u^{Sb} (\text{Å})$	1.664	1.669	1.745	1.3975	–
R_u^{Zn} / R_u^{Sb}	0.589	0.585	0.585	–	–
Δq связи q_j	0.0874	0.0279	-0.0169	0.0345	0.029
D_j (эВ)	1.5544	1.5526	1.4808	2.3327	1.1955

При решении самосогласованной вариационной задачи в первом приближении коэффициенты C_1 и C_2 выбирались равными. Результаты расчётов энергии связей отдельных НГО для $C_1 = C_2 = 1$ приведены также в таблице.

С целью расширения возможностей проведения расчётов с помощью формулы (9), на рис. 2–3 приведены зависимости D_{ZnSb} как функции C_1 и C_2 . Характерным для обеих зависимостей является то, что с ростом C_1 и C_2 численное значение D_j возрастает, что может

отражать зависимость D_j от кристаллической структуры вещества, природы химической связи, степеней легирования, наличия полиморфных и фазовых превращений.

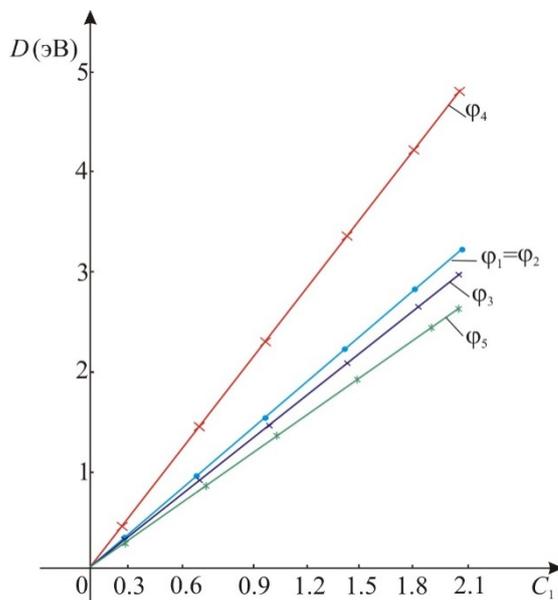


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциаций D_j неэквивалентных химических связей от значений коэффициента C_1 .

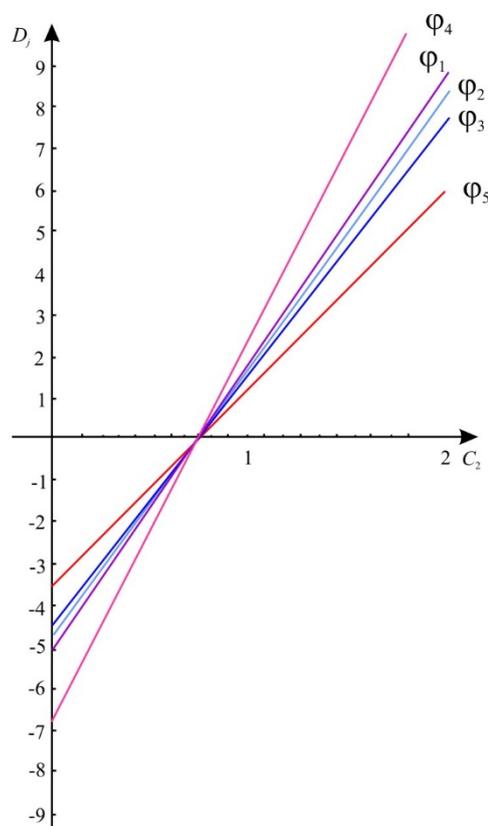


Рис. 3. Зависимость энергии диссоциаций D_j неэквивалентных химических связей от значений коэффициента C_2 .

Особо интересной, на наш взгляд, является область в окрестности $C_2 = 0.75$, где происходит инверсия знака носителей заряда. Такой подход может не только дать ответ на вопрос почему это происходит, но и может указать последовательность технологических приемов для получения кристаллов *ZnSb* с определённым типом проводимости и необходимым набором физикохимических свойств.

Обсуждение результатов

Анализ полученных в настоящей работе результатов показал, что приведённые в работе полуэмпирические зависимости можно использовать не только для расчётов энергии связей отдельных НГО в кристаллах *ZnSb*, но и для разработки технологических режимов получения новых термоэлектрических материалов на основе *ZnSb* с определённым типом проводимости и набором физикохимических свойств.

Возможности единой физической интерпретации приведённых уравнений позволяет использовать достижения в описании взаимосвязи индивидуальных характеристик атомов при изучении межатомного взаимодействия в соединениях, различающихся по стехиометрии, структуре, типу химических связей и физикохимическим свойствам.

Выводы

1. На основе квантовомеханического подхода разработана методика применения НГО для расчётов межатомного взаимодействия в кристаллах *ZnSb*.
2. Проведены расчеты перераспределения зарядов на НГО, характеризующих образование донорной или акценторной связей.
3. Разработана методика и проведены расчеты энергии разрыва неэквивалентных химических связей в кристаллах *ZnSb*.
4. Полученные в работе результаты согласуются с результатами расчетов параметров химической связи методами микроскопической теории и могут быть использованы при разработке технологических режимов синтеза новых термоэлектрических материалов на основе *ZnSb*- и *p*-типов.

Литература

1. Manik O.N. Zinc Antimonide 1. Physical properties, crystalline structure. Chemical bond // Journal of Thermoelectricity. – 1999. – №4. – p. 5 – 25.
2. Manik O.N. Zinc Antimonide 2. Investigation of Chemical Bond by Vibration Theory Methods // Journal of Thermoelectricity. – 2000. – №4. – p. 38 – 49.
3. Маник О.М. Молекулярна модель та хімічний зв'язок у кристалах *ZnSb* // вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – В.63. – с. 70 – 71.
4. Маник О.М. Силові сталі у кристалах *ZnSb* // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – В.57. – с. 111 – 112.
5. Маник О.М., Єршоменко О.І. Тверді розчини антимонідів кадмію та цинку. Хімічний зв'язок // Фізика і хімія твердого тіла. – т.9. – №3. – 2008. – с.454 – 465.
6. O.N. Manik, T.O. Manik, V.R. Bilinsky-Slotylo. Peculiarities of Electronic structure of Hybrid orbitals and interatomic interaction in Cadmium antimonide crystals // Journal of Thermoelectricity. – 2016. – №5. – p. 57 – 64.

7. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$ // М.: Наука, 1978. – с. 256.
8. О.М. Маник. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. Україна. – Чернівці: Прут, 1999. – с. 432.

Поступила в редакцію 15.08.2017

O.M. Manik, *Candidate Phys.-math. Sciences*,
T.O. Manik, *Candidate Phys.-math. Sciences*,
V.R. Bilinsky-Slotylo, *Candidate Phys.-math. Sciences*

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Naukystr, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com
Yurii Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskystr.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com

PECULIARITIES OF ELECTRONIC STRUCTURE AND INTERATOMIC INTERACTION IN *ZnSb* CRYSTALS

A complex approach has been developed for calculating the electronic structure parameters of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry A^{II}B^V, A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V crystals (binary compounds). On the basis of quantum-mechanical and quantum-statistical approaches, calculations of the Fermi energy, effective charges, effective radii, as well as redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) have been performed. The obtained results can be used in the development of technological modes for the production of new materials based on n- and p-type ZnSb, which possess high sensitivity, stability, and characteristics identity, especially necessary for thermal converters of metrological application. Bibl. 8, Fig. 3, Table 1.

Keywords: nonequivalent hybrid orbitals, effective charges, effective radii, dissociation energy.

References

1. Manik O.N. (1999). Zinc antimonide 1. Physical properties, crystalline structure. Chemical bond. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 25.
2. Manik O.N. (2000). Zinc antimonide 2. Investigation of chemical bond by vibration theory methods. *J. Thermoelectricity*, 4, 38 – 49.
3. Manik O.M. (1999). Molekuliarna model ta khimichnyy v'iazok u krystalakh *ZnSb* [Molecular model and chemical bond in *ZnSb* crystals]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho universytetu. Fizyka – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics*, 63, 70 – 71 [in Ukrainian].
4. Manik O.M. (1999). Sylovystali u krystalakh *ZnSb* [Force constants in *ZnSb* crystals]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho universytetu. Fizyka – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics*, 57, 11 – 112 [in Ukrainian].

5. Manik O.M., Yeriomenko O.I. (2008). Tverdirozchynyanty monidiv kadmiu ta zinku. Khimichnyy v'iazok [Solid solutions of cadmium and zinc antimonides. Chemical bond]. *Fizyka i khimiya tverdogo stanu – Physics and Chemistry of the Solid State*, 9(3), 454 – 465 [in Ukrainian].
6. O.N. Manik, T.O. Manik, V.R. Bilinsky-Slotylo (2016). Osobennosti elektronnoy stroeniya i mezhatomnogo vzaimodeystviya v kristallakh antimonidov kadmiya [Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals]. *Termoelektrichestvo - J. Thermoelectricity*, 5, 57 – 64 [in Russian].
7. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). Poluprovodnikovyye soedineniya gruppy $A^{II}B^V$ [Semiconductor compounds of $A^{II}B^V$ group]. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Manik O.M. (1999). Bahatofaktorny pidkhid v teoretichnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials science]. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].

Submitted 15.08.2017