УДК 537.32

Маник О. М. *канд. фіз.-мат. наук,*
Маник Т. О. *канд. фіз.-мат. наук,*
Білинський-Слотило В. Р. *канд. фіз.-мат. наук*

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatych@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ Й МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛАХ *ZnSb*

Розроблено комплексний підхід для розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у низькосиметричних кристалах $A^{II}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ (бінарних сполук). На основі квантовомеханічного та квантовостастичного підходів проведено розрахунки енергії Фермі, ефективних зарядів, ефективних радіусів, а також перерозподілу електронної густини, енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) ZnSb. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів одержання нових матеріалів на основі ZnSb n- та p- типу, що володіють високою чутливістю, стабільністю та ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термоперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 8, Рис. 3, Табл. 1.

Ключові слова: нееквівалентні гібридні орбиталі, ефективні заряди, ефективні радіуси, енергія дисоціації.

Вступ

Дана робота є продовженням початих в [1 – 5] досліджень природи хімічного зв’язку у низькосиметричних кристалах *ZnSb* за допомогою розробленого нами підходу [6]. У якості об'єкта дослідження не випадково був обраний *ZnSb*. Це перспективний матеріал для використання в термоелектричних приладах. Детальний огляд праць, присвячених дослідженню фізичних властивостей, кристалічної структури й технології одержання *ZnSb* зроблено в [7]. Цей матеріал має високі значення термоелектричної добротності. Цікавими є його анізотропні властивості з погляду побудови теоретичних моделей синтезу нових штучних композитних матеріалів. Специфічні особливості цього матеріалу разом з високим рівнем вивченості дозволяють проводити побудову різних теоретичних моделей шляхом розв'язання обернених задач [8], що відображають природу речовини на всіх етапах дослідження й описати залежність властивостей досліджуваного матеріалу від складу, кристалічної структури, параметрів енергетичного спектру.

Однак слід також зазначити що низка питань, які стосуються технології одержання високоякісних матеріалів на основі антимоніду цинку, залишаються відкритими й мають суперечливий характер. Так, діаграма стану цинк-сурма, наведена в [7], яка є найбільш розумним

компромісом між наявними зараз літературними даними, не пояснює характеру фазових перетворень у цій системі як між твердими фазами, так і в області плавлення. Термодинамічні константи антимонідів цинку майже не досліджені.

У зв'язку із цим особливо важливим і актуальним стає виконання досліджень, що дають можливість кількісно описати взаємозалежність макроскопічних властивостей досліджуваних матеріалів з їхніми мікроскопічними характеристиками з позицій природи хімічного зв'язку. Комбінація принципів двох різних підходів – теоретичного й експериментального – не є механічним об'єднанням яких-небудь понять або прийомів розрахунку. Теоретичне осмислення численних емпіричних залежностей пов'язане з переглядом системи усталених поглядів на проблему міжатомної взаємодії, з появою якісно нових, нестандартних уявлень, які не лише не є результатом послідовного розвитку різних напрямків існуючих теорій, але й заперечують деякі з них. Тому шлях до розв'язання задачі лежить через аналіз емпіричного матеріалу й квантовомеханічний теоретичний опис взаємозв'язку властивостей елементів та утворених ними сполук.

Квантовомеханические моделі електронної будови *ZnSb*

У роботі [6] аналіз емпіричної інформації про властивості елементів і електронну будову утворених ними сполук проводився з позицій іонних радіусів R_u.

Було побудовано напівфеноменологічні рівняння, що пов'язують величину R_u з числом електронів n на орбіталях атомів. Найбільш прості співвідношення було отримано шляхом постулювання лінійної залежності числа електронів у зовнішній оболонці атома від логарифма його фермієвського радіуса. Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей $\mathrm{tg}\alpha = \Delta \lg R_u / \Delta n$ та електронегативностей виключає можливість довільної зміни величин, що співставляються.

Гарне узгодження комплексу дослідних даних дає постульована у [6] залежність:

$$\lg R_u^x = \lg R_{uA}^0 - x\mathrm{tg}\alpha\,, \tag{1}$$

де R^0_{ua} – радіус атома в незбудженому стані, а x – валентність.

Оскільки рівняння (1) описує зміну R_u атомів A і B зі зміною числа електронів на орбіталях кожного з них, то за умови рівності абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) набуває вигляду системи рівнянь:

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^0 - x\mathrm{tg}\alpha_A \tag{2}$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + x\mathrm{tg}\alpha_B \tag{3}$$

$$d_1 = R_{uA}^{+x} + R_{uB}^{-x} \tag{4}$$

З позицій квантовомеханічного підходу формально система рівнянь (2) – (4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних хмар з різним рівнем щільності на межі. Тому необхідні додаткові критерії, що дозволяють перевести систему (2) – (4) на мову квантової хімії. Для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних відстаней від ефективних зарядів: $d_1 = f(z_{ef})$. Виявилося, що в будь-якій точці цієї залежності, крім $d_1 = d_{min}$, щільність станів на границі іонів різна. Для визначення ефективних зарядів і ефективних радіусів у зв'язках слід врахувати, що при $d_1 < d_{min}$ утворення зв'язку ($A - B$) супроводжується відходом електронів, на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто зв'язок, стає донорним. При цьому видалення електронів ($+\Delta q$) або їх локалізація ($-\Delta q$) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$.

За такого підходу система (2) – (4) переходить у систему:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \tag{5}$$

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

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

Функція $d_1 = f(z_{ef})$ розрахована в рамках кристалохімічного підходу ($x_A = -x_B$), коректна з квантовомеханічної точки зору лише за $d_1 = d_{min}$, але цього досить, щоб система (5) – (7) розв'язувалась за відомого значення d_1.

Ефективні заряди та ефективні радіуси атомів НГО в кристалах *Znsb*

Особливістю хімічного зв'язку в кристалах *ZnSb* є те, що кожен атом *Zn* у своєму найближчому оточенні має три атоми *Sb* і один атом *Zn*, а кожен атом *Sb* має три найближчі атоми *Zn* і один атом *Sb*. Усього є п'ять НГО, різних як за міжатомними відстанями, так і за складом компонентів (φ_1, φ_2, φ_3 – що відповідають зв'язкам *Zn-Sb* різної довжини та φ_4(*Sb- Sb*) і φ_5(*Zn- Zn*)).

Для розв'язання поставленої задачі система (5) – (7) записувалася для кожної і-ї НГО, а потім шляхом розв'язання оберненої задачі за відомими міжатомними відстанями $d_1 (1 \le i \le 5)$ визначались $R^{(i)}_{uZn}$ $R^{(i)}_{uSb}$, Δq. При цьому точність розрахунків обмежувалася точністю експериментальних методів знаходження міжатомних відстаней. Похибка за такого підходу для всіх НГО ($1 \le i \le 5$) не перевищувала 0.01 %.

Необхідні для проведення розрахунків значення R^0_{Zn}, R^0_{Sb}, $\mathrm{tg}\alpha_{Zn}$ і $\mathrm{tg}\alpha_{Sb}$ були знайдені за методикою [6]. У результаті проведених розрахунків були отримані числові значення:

$$R^0_{Zn} = 1.37 \text{ Å}; \qquad R^0_{Sb} = 1.45 \text{ Å};$$
$$\mathrm{tg}\alpha_{Zn} = 0.135; \qquad \mathrm{tg}\alpha_{Sb} = 0.074. \tag{8}$$

Далі в даній роботі було побудовано діаграму $d_1 = f(z_{ieff})$. На рис. 1 наведено залежність міжатомних відстаней d_1 зв'язків φ_i (Zn_x – Sb_{-x}) (в ангстремах) від ефективних зарядів x у діапазоні $-4 \le x \le 4$. Мінімум на цій залежності реалізується за d_{min} = 2,7233 Å, який перевищує реальні міжатомні відстані уздовж φ_1 (*Zn* – *Sb*), φ_2 (*Zn* – *Sb*) і менший за d_3 для зв'язків φ_3 (*Zn* – *Sb*). Результати розрахунків ефективних радіусів R_{ui}, міжатомних відстаней d_i, перерозподілу електронної щільності Δq наведені в таблиці.

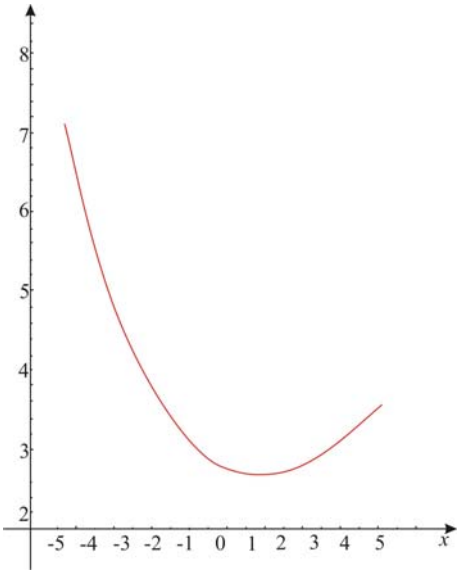

Рис. 1. Діаграма $d_1 = f(x)$ зміни ефективних зарядів атомів Zn та Sb в залежності від довжини зв'язкыв між ними

Таблиця

Ефективні заряди, ефективні радіуси та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей у кристалах ZnSb

R_u, Δq, D_j \ φ_j	φ_1 (*Zn-Sb*)	φ_2 (*Zn-Sb*)	φ_3 (*Zn-Sb*)	φ_4 (*Sb-Sb*)	φ_5 (*Zn-Zn*)
$d_j^{експ}$ (Å)	2.64	2.64	2.76	2.80	2.82
$d_j^{теор}$ (Å)	2.6455	2.644	2.766	2.7943	2.8203
R_u^{Zn} (Å)	0.98	0.975	1.021	–	1.41
R_u^{Sb} (Å)	1.664	1.669	1.745	1.3975	–
R_u^{Zn} / R_u^{Sb}	0.589	0.585	0.585	–	–
Δq зв'язку φ_j	0.0874	0.0279	-0.0169	0.0345	0.029
D_j (eB)	1.5544	1.5526	1.4808	2.3327	1.1955

Таким чином, у результаті використання квантовомеханічної інтерпретації емпіричного матеріалу шляхом комбінації принципів різних підходів – теоретичного й експериментального – у єдиному кількісному методі розрахунків електронної будови речовини в даній роботі було отримано залежність енергій зв'язків НГО від їх довжин та електронних конфігурацій атомів у кристалах *ZnSb*. На відміну від роботи [6] у даній роботі побудову робочої формули виконано з урахуванням вимог теорії подібності, внаслідок чого вираз для енергії зв'язків НГО в кристалах *ZnSb* набуває вигляду:

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

де $R^0_{uA(B)}$ і $\mathrm{tg}\alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів *A* і *B*, а R_{uA} і R_{uB} – ефективні радіуси їх іонів у зв'язку (*A-B*) довжиною $d_i (1 \le i \le 5)$; C_1 та C_2 – постійні.

C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії, таких, як потенціали іонізації, ефекти екранування, електронегативність, із ефективними радіусами й міжатомними відстанями. У випадку використання несистемних одиниць, коли відстань вимірюється в ангстремах C_1 – вимірюється в електронвольтах. C_2 – коефіцієнт, що залежить від типу кристалічної структури, хімічного зв'язку й відображає кількісно зв'язок між коефіцієнтами $\mathrm{tg}\alpha_A$ і $\mathrm{tg}\alpha_B$ з рівнянь (2) – (4) з величинами d_j та R_{uA}/R_{uB} – з урахуванням вимог теорії подібності коефіцієнт C_2 вибирається безрозмірним.

При розв'язанні самоузгодженої варіаційної задачі у першому наближенні коефіцієнти C_1 і C_2 вибиралися однаковими. Результати розрахунків енергії зв'язків окремих НГО для $C_1 = C_2 = 1$ наведені також у таблиці.

З метою розширення можливостей проведення розрахунків за допомогою формули (9) на рис. 2 – 3 наведені залежності D_{ZnSb} як функції C_1 і C_2. Характерним для обох залежностей є те, що зі зростанням C_1 та C_2 чисельне значення D_j зростає, що може відображати залежність D_j від кристалічної структури речовини, природи хімічного зв'язку, ступенів легування, наявності поліморфних та фазових перетворень.

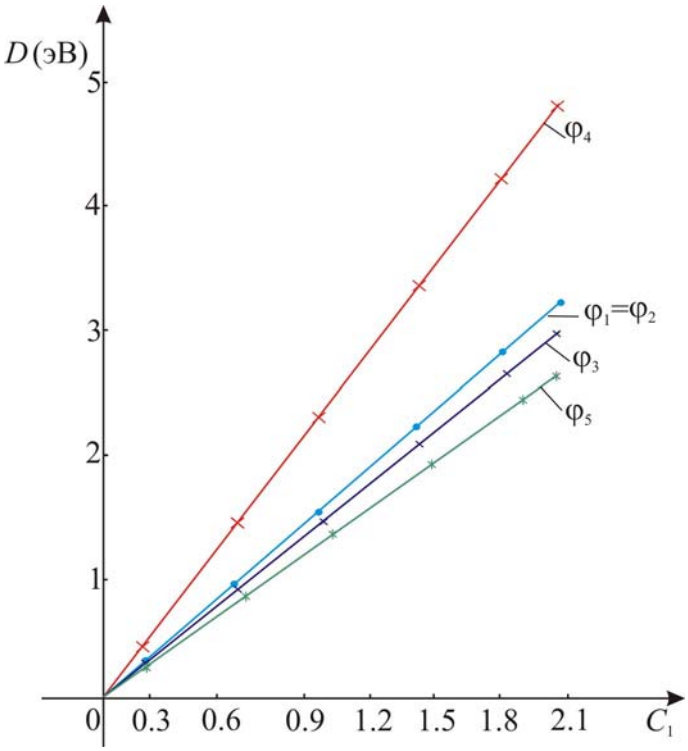

Рис. 2. Залежність енергії дисоціацій Dj нееквівалентних хімічних зв'язків від значень коефіцієнта C_1

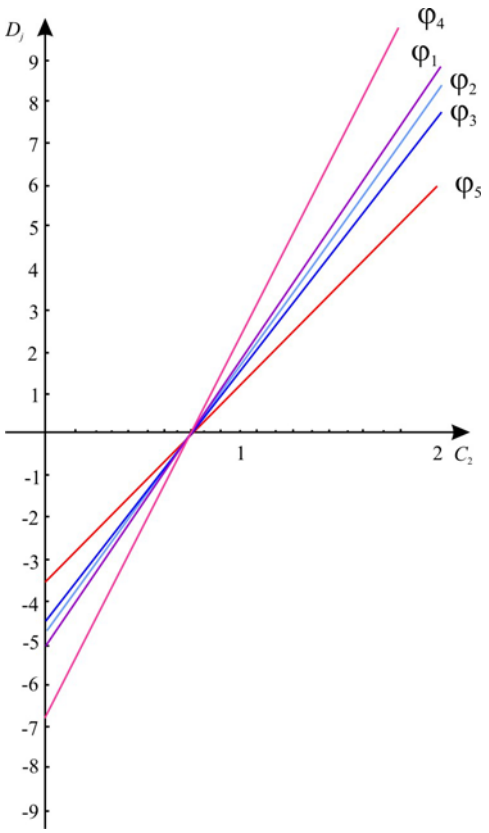

Рис. 3. Залежність енергії дисоціацій Dj нееквівалентних хімічних зв'язків від значень коефіцієнта C_2

Особливо цікавою, на наш погляд, є область в околі C_2 = 0.75, де відбувається інверсія знаку носіїв заряду. Такий підхід може не тільки дати відповідь на запитання чому це відбувається, але й може вказати послідовність технологічних прийомів для отримання кристалів *ZnSb* з певним типом провідності та необхідним набором фізико-хімічних властивостей.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих у даній роботі результатів показав, що наведені в роботі напівемпіричні залежності можна використовувати не тільки для розрахунків енергії зв'язків окремих НГО в кристалах *ZnSb*, але й для розробки технологічних режимів одержання нових термоелектричних матеріалів на основі *ZnSb* з певним типом провідності й набором фізико-хімічних властивостей.

Можливості єдиної фізичної інтерпретації наведених рівнянь дозволяють використовувати досягнення в описі взаємозв'язку індивідуальних характеристик атомів при вивченні міжатомної взаємодії в сполуках, що різняться за стехіометрією, структурою, типом хімічних зв'язків та фізико-хімічними властивостями.

Висновки

1. На основі квантово-механічного та квантово-хімічного підходів розроблено методику застосування НГО для розрахунків міжатомної взаємодії у кристалах *ZnSb*.
2. Проведені розрахунки перерозподілу зарядів на НГО, що характеризують утворення донорного або акцепторного зв'язку.
3. Розроблена методику та проведено розрахунки енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах *ZnSb*.
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії та можуть бути використані при розробці технологічних режимів синтезу нових термоелектричних матеріалів на основі *ZnSb n*- та *p*-типів провідності.

Література

1. Manik O.N. Zinc Antimonide 1. Physical properties, crystalline structure. Chemical bond / O.N. Manik // Journal of Thermoelectricity. – 1999. – С. 5–25.
2. Manik O.N. Zinc Antimonide 2. Investigation of Chemical Bond by Vibration Theory Methods / O.N. Manik // Journal of Thermoelectricity. – 2000. – С. 38–49.
3. Маник О.М. Молекулярна модель та хімічний зв’язок у кристалах *ZnSb* / О.М. Маник // Вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – С. 70–71.
4. Маник О.М. Силові сталі у кристаллах *ZnSb* / О.М. Маник // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – С. 111–112.
5. Маник О. М. Тверді розчини онтимонідів кадмію та цинку. Хімічний зв'язок / О. М. Маник, О. І. Єрьоменко. // Фізика і хімія твердого тіла. –2008. – №3. – С. 454–456.
6. Manik O. N. Peculiarities of Electronic structure of Hibrid orbitals and interatomic interaction in Cadmium antimonide crystals / O. N. Manik, T. O. Manik, V. R. Bilinsky-Slotylo. // Journal of Thermoelectricity.. – 2016. – №5. – С. 57–64.

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

Надійшла до редакції 15.08.2017

Маник О. Н. *канд. физ.-мат. наук,*[1,2]
Маник Т. О. *канд. фіз.-мат. наук,*[1,2]
Билинский-Слотыло В. Р. *канд. физ.-мат. наук*[1,2]

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина
e-mail: anatych@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 квантовостатистического 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- p типа, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ., Рис.
Ключевые слова: неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные заряды, эффективные радиусы, энергия диссоциации.

O.M. Manik, *Candidate Phys.-math. Sciences*[1,2]
T.O. Manik, *Candidate Phys.-math. Sciences*[1,2]
V.R. Bilinsky-Slotylo, *Candidate Phys.-math. Sciences*[1,2]

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; *e-mail: anatych@gmail.com*
[2]Yurii Fedkovych Chenivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine*; e-mail: anatych@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 AIIBV, AIIBVI, AIIIBV 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.
Key words: 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 khimichnyi zviazok 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). Sylovi stali 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). Tverdi rozchyny antymonidiv kadmiiu ta zinku. Khimichnyi zviazok [Solid solutions of cadmium and zinc antimonides. Chemical bond]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – 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 elektronnogo stroieniia hibridnykh orbitalei i mezhatomnogo vzaimodeistviia v kristallakh antimonida kadmiia [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). Poluprovodnikovyie soiedineniia gruppy $A^{II}B^{V}$ [Semiconductor compounds of $A^{II}B^{V}$ group]. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Manik O.M. (1999). Bahatofaktornyi pidkhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials science]. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].

Submitted 15.08.2017