

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: anatyach@gmail.com;

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ *Cd-Sb-Zn*

*Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллических структурах. Проведены расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности, энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) в кристаллических структурах системы *Cd-Sb-Zn*. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения новых термоэлектрических материалов на основе тройных систем антимонидов кадмия и цинка. Библиограф. 11, Рис. 5, Табл. 2.*

Ключевые слова: химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, кристаллические структуры, диаграммы состояний, полиморфные превращения, фазовые переходы, энергия диссоциации.

Введение

Тройные системы *Cd-Sb-Zn* являются перспективными для использования в качестве термоэлектрических материалов [1]. Однако для получения материалов с прогнозируемыми свойствами необходимы исследования, результаты которых позволяют управлять технологическими режимами их получения. В настоящее время информация в этом направлении носит в основном экспериментальный характер [2]. В зависимости от режимов термообработки сплавы кадмия с сурьмой, также как и цинка с сурьмой, кристаллизуются в соответствии со стабильной и метастабильной диаграммами состояния. При изучении твердофазных превращений особый интерес вызывают структурные изменения этих сплавов при нагреве выше критических и охлаждении до субкристаллических температур.

Диаграмма состояния системы *Cd-Sb-Zn* согласно [3] состоит из трех частных диаграмм стабильного равновесия *CdSb-ZnSb-(Cd, Sb, Zn)*, трех метастабильного (1): *Cd₄Sb₃-Zn₄Sb₃-(Cd, Sb, Zn)* и трех метастабильного (2): *Cd₃Sb₂-Zn₃Sb₂-(Cd, Sb, Zn)*. В этой системе могут быть сформированы различные структурные состояния расплавов. Разрез *CdSb-ZnSb* является квазибинарным.

Результаты рентгенографирования сплавов трехкомпонентной системы *Cd-Sb-Zn* свидетельствуют, что происходит образование непрерывного ряда твердых растворов $Sb_2Zn_{3x}Cd_{3(1-x)}$, обозначенных γ -фазой, которая образуется на основе двухкомпонентных соединений ζ - Zn_3Sb_2 и Cd_3Sb_2 , неустойчивых при комнатной температуре.

Диаграмма состояния системы *CdSb-ZnSb*, построенная по кривым нагревания, представляет собой систему непрерывного ряда твердых растворов с минимумом на кривой ликвидуса в области 85 моль % *CdSb*. Также отмечается образование непрерывного ряда твердых растворов в равновесных условиях, а в неравновесных имеет место образование эвтектики.

В работе [4] была построена стабильная диаграмма квазибинарного разреза *CdSb-ZnSb*. Обнаружено явление термической неустойчивости структуры расплавов, проявляющееся в возможности кристаллизации различных по степени стабильности фаз. В частном случае быстрое охлаждение расплавов приводит к неравновесной кристаллизации по стабильной диаграмме независимо от степени перегрева. Наличие такого количества экспериментальной информации дает возможность приблизиться к решению проблемы теоретического описания процессов плавления и кристаллизации.

Теоретические представления, использующие классические подходы при анализе расплавленного состояния вещества [5], основываются на подгонке выбранной интерпретационной модели к результатам конкретных экспериментальных исследований. Затруднения, возникающие при такой трактовке материала, привели к необходимости разработки микроскопической теории, объединяющей классические схемы применения различных методов к решению проблем материаловедения с позиций химической связи [6].

С помощью этих подходов в работе [7] были проведены расчеты коэффициентов упругости неэквивалентных химических связей в кристаллах твердых растворов *CdSb-ZnSb*. Настоящая работа является продолжением начатых в [7] исследований природы химической связи в кристаллических структурах системы *Cd-Sb-Zn*. Необходимость выполнения такой работы вызвана тем, что ряд вопросов, касающихся технологии получения высококачественных материалов системы *Cd-Sb-Zn*, остаются открытыми и носят противоречивый характер; термодинамические константы почти не исследованы. В связи с этим особо актуальным становится проведение исследований, дающих возможность количественно описать взаимозависимость макроскопических свойств исследуемых материалов с их микроскопическими характеристиками с позиций химической связи. С учетом приведенных выше рассуждений в настоящей работе была поставлена задача: обобщить методы расчетов, приведенные в [8], на случай кристаллических структур систем *Cd-Sb-Zn* и провести расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности, энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО), соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в кристаллических структурах системы *Cd-Sb-Zn*, провести сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе данными и дать рекомендации по разработке технологических подходов получения высококачественных термоэлектрических материалов на основе кристаллических структур системы *Cd-Sb-Zn*.

Квантовохимические расчеты параметров НГО системы *Cd-Sb-Zn*

В работе [8] анализ информации о свойствах элементов и электронном строении образуемых ими соединений проводился с позиций ионных радиусов $R_{и}$. Наиболее простые соотношения были получены путем постулирования линейной зависимости числа

электронов n во внешней оболочке от логарифма его фермиевского радиуса. Взаимосвязь тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей $\operatorname{tg}\alpha = \Delta \log R_u / \Delta n$ и электроотрицательностей позволила записать соотношение, которое дает хорошее согласование комплекса опытных данных в виде:

$$\log R_{UA}^x = \log R_{UA}^0 - x \operatorname{tg}\alpha, \quad (1)$$

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

Поскольку уравнение (1) описывает изменения R_u атомов A и B при изменении числа электронов на орбиталях каждого, то необходимо проанализировать зависимость межатомных расстояний d_i от эффективных зарядов: $d_i = f(z_{эф})$. Оказалось, что в любой точке этой зависимости, кроме $d_i = d_{min}$, плотность заряда на границе ионов – различна. Образование связи ($A - B$) с $d_i < d_{min}$ сопровождается перераспределением заряда на другие направления межатомного взаимодействия, т.е. связь становится донорной. При этом уменьшение заряда ($+\Delta q$) или его локализации ($-\Delta q$) на данном направлении связи одинаково изменяют значение заряда, которое имеет данная пара при $d_i = d_{min}$.

С учетом указанных выше замечаний зависимость (1) принимает вид системы уравнений:

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^0 - (Z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2}) \operatorname{tg}\alpha_A, \quad (2)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^0 - (Z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2}) \operatorname{tg}\alpha_B, \quad (3)$$

$$d_i = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}. \quad (4)$$

Функция $d_i = f(z_{эф})$, рассчитанная в кристаллохимическом подходе при равных валентностях ($X_A = -X_B$), корректна с квантовомеханической точки зрения только при $d_i = d_{min}$, но этого достаточно, чтобы система (2 – 4) решалась при известном d_i .

Поэтому для решения задачи необходимо было иметь параметры решетки, неэквивалентные межатомным расстояниям как в подрешетке $CdSb$, так и в подрешетке $ZnSb$. Таким образом, мы имеем 5НГО в подрешетке $CdSb$; 5НГО в подрешетке $ZnSb$ и одну НГО, когда в подрешетке $CdSb$ атом Cd будет замещаться атомом Zn и наоборот – связь $Cd-Zn$. Численные значения этих межатомных расстояний нами были получены путем решения обратной задачи: по известным экспериментальным данным [9], где приведены концентрационные зависимости периодов решеток и плотностей $CdSb-ZnSb$, были проведены расчеты параметров кристаллических структур $Cd_xZn_{1-x}Sb$ различного состава ($0 \leq x \leq 1$) с интервалом $\Delta x = 0.1$; были найдены постоянные решетки и межатомные расстояния в приближении закона Вегарда по методике, разработанной в [6]. Результаты расчетов межатомных расстояний в подрешетках $CdSb$ и $ZnSb$ приведены в табл 1.

В табл. 1 приняты такие обозначения: φ_i – обозначает i – орбиталь с межатомным расстоянием d_i ; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – орбитали связей $Cd-Sb$ с межатомными расстояниями d_1, d_2, d_3 ; φ_4 – $Sb-Sb$ в подрешетке $CdSb$ с межатомным расстоянием d_4 ; φ_5 соответствует связи $Cd - Cd$ с расстоянием d_5 . Далее идут связи $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$ ($Zn-Sb$) с межатомными расстояниями d_6, d_7, d_8 ; φ_9 – ($Sb-Sb$) в подрешетке $ZnSb$ и φ_{10} – ($Zn-Zn$) с межатомными расстояниями d_9 и d_{10} .

Приведены также межатомные расстояния для связей (Cd-Zn); обозначение соответственно φ_{11} – (Cd-Zn) и d_{11} .

Таблица 1

Концентрационные зависимости межатомных расстояний d_i в
 кристаллических структурах $Zn_xCd_{1-x}Sb$

% Zn	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$d_1(Cd-Sb)$ Å	2.80	2.784	2.768	2.752	2.736	2.72	2.704	2.688	2.672	2.656	-
$d_2(Cd-Sb)$ Å	2.81	2.794	2.778	2.762	2.746	2.73	2.714	2.698	2.682	2.666	-
$d_3(Cd-Sb)$ Å	2.91	2.895	2.88	2.865	2.85	2.835	2.82	2.805	2.79	2.771	-
CdSb $d_4(Sb-Sb)$ Å	2.81	2.809	2.808	2.807	2.806	2.805	2.804	2.803	2.802	2.801	-
Cd-Sb $d_5(Cd - Cd)$ Å	2.99	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	-
$d_6(Zn-Sb)$ Å	-	2.789	2.773	2.757	2.741	2.725	2.709	2.693	2.677	2.661	2.645
$d_7(Zn-Sb)$ Å	-	2.793	2.777	2.76	2.744	2.727	2.71	2.694	2.677	2.66	2.64
$d_8(Zn-Sb)$ Å	-	2.895	2.88	2.865	2.85	2.835	2.82	2.805	2.79	2.775	2.76
ZnSb $d_9(Sb-Sb)$ Å	-	2.809	2.808	2.807	2.806	2.805	2.804	2.803	2.802	2.801	2.80
ZnSb $d_{10}(Zn-Zn)$	-	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	2.82
$d_{11}(Cd-Zn)$	2.99	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	2.82

Для нахождения эффективных зарядов, перераспределения электронной плотности система уравнений (2 – 4) записывалась для каждой i -той орбитали, а затем путем решения обратной задачи по известным межатомным расстояниям $d_i (1 \leq i \leq 11)$ рассчитывались R_{UCd} , R_{UZn} , R_{USb} . Необходимые для проведения расчетов значения R_{Cd}^0 , R_{Zn}^0 , R_{Sb}^0 и $tg\alpha_{Cd}$, $tg\alpha_{Zn}$, $tg\alpha_{Sb}$ были найдены по методике [8]. В результате проведенных расчетов были получены численные значения:

$$\begin{aligned} R_{UCd}^0 &= 1.51 \text{Å}; R_{UZn}^0 = 1.37 \text{Å}; R_{USb}^0 = 1.45 \text{Å}; \\ tg\alpha_{Cd} &= 0.097; tg\alpha_{Zn} = 0.135; tg\alpha_{Sb} = 0.074. \end{aligned} \quad (5)$$

Далее в настоящей работе в результате учета квантовомеханической интерпретации эмпирического материала была получена зависимость энергии связи НГО от межатомных расстояний, эффективных радиусов и электронных конфигураций атомов в кристаллах $Cd_xSb-Zn_{1-x}Sb$ в виде:

$$D_{A-B}^{(j)} = \frac{c_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{(\operatorname{tg}\alpha_A + \operatorname{tg}\alpha_B)} \cdot \left(\frac{c_2 d_j}{d_j^2 - R_{UA} - R_{UB}} - \frac{1}{d_j} \right), \quad (6)$$

где R_{UA}^0 и $\operatorname{tg}\alpha_{A(B)}$ – коэффициенты уравнений (2) – (4) для атомов A и B ; R_{UA} и R_{UB} – эффективные радиусы их ионов в связи $(A-B)$ длиной $d_j (1 \leq j \leq 11)$; 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 – имеет размерность в электрон-вольтах. C_2 – коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры, химической связи. С учетом теории подобия коэффициент C_2 выбирается безразмерным.

Результаты расчетов энергии связей отдельных НГО для состава $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ приведены в табл. 2. При этом значения коэффициентов C_1 и C_2 в первом приближении выбирались равным единице.

Таблица 2
Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации НГО в кристаллических структурах $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$

φ_j	φ_1 (Cd-Sb)	φ_2 (Cd-Sb)	φ_3 (Cd-Sb)	CdSb φ_4 (Cd-Cd)	CdSb φ_5 (Cd-Cd)	φ_6 (Zn-Sb)	φ_7 (Zn-Sb)	φ_8 (Zn-Sb)	ZnSb φ_9 (Cd-Sb)	ZnSb φ_{10} (Cd-Sb)	φ_{10} (Cd-Zn)
d_j (Å)	2.72	2.73	2.835	2.805	2.905	2.725	2.727	2.835	2.805	2.905	2.905
R_U^{Cd} (Å)	1.127	1.13	1.17	-	1.4525	-	-	-	-	-	1.515
R_U^{Zn} (Å)	-	-	-	-	-	1.015	1.012	1.05	-	1.4525	1.39
R_U^{Sb} (Å)	1.593	1.6	1.665	1.4025	-	1.71	1.715	1.785	1.4025	-	-
Δq_j %	8	8	3.2	18.5	3	3.2	2	2	3.3	18.8	4.7
D_j (эВ)	2.04	2.031	1.953	2.328	1.768	1.51	1.506	1.447	2.329	1.165	1.421

В табл. 2 также приведены значения эффективных радиусов R_{UCd} , R_{UZn} , R_{USb} , перераспределения электронных плотностей $\Delta q_i (1 \leq i \leq 11)$ и межатомных расстояний, для которых рассчитывались значения D_i .

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показал, что приведенные в работе зависимости можно использовать не только для расчетов энергии связей отдельных НГО в кристаллах $Zn_xCd_{1-x}Sb$, но и для разработки технологических режимов получения новых материалов с прогнозируемым набором физико-химических свойств. Полученные в работе результаты согласуются с приведенными в работах [2], [3] результатами исследований диаграмм состояния стабильного и

метастабильного равновесия, уточняют возможности фазовых переходов и полиморфных превращений при формировании физико-химических свойств в новых синтезируемых материалах в зависимости от атомных размеров исходных компонентов их физико-химических параметров.

Полученные в работе результаты также согласуются с результатами исследований термической перегруппировки атомов в расплавах [4]. В этой связи особый интерес приобретает информация о механизме переходов от одних кластерных микрогруппировок атомов к другим при формировании структуры расплавов, способных кристаллизоваться по стабильному или метастабильному режимам. Результаты, приведенные в настоящей работе, позволяют установить способы изменения и выяснить потенциальные возможности структурного состояния расплавов системы Cd-Sb-Zn.

Выводы

1. Разработана методика применения НГО для расчетов межатомного взаимодействия в кристаллических структурах системы Cd-Sb-Zn.
2. Разработана методика и проведены расчеты перераспределения зарядов на НГО, характеризующих образование донорной или акцепторной связей.
3. Проведены расчеты эффективных радиусов, межатомных расстояний и энергии диссоциации в кристаллах $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$.
4. Полученные в работе результаты согласуются с результатами расчетов параметров химической связи методами микроскопической теории, результатами исследований термической перегруппировки атомов в расплавах и могут быть использованы при разработке технологических режимов синтеза новых материалов на основе $Zn_xCd_{1-x}Sb$.

Литература

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л. И. Анатычук. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^V$ / В. Б.Лазарев, Я. Х. Гринберг, В. Я. Шевченко, В. В. Соболев. – Москва: Наука, 1978. – 252 с.
3. Дремлюженко С. Г. Системы на основе CdSb: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов / С. Г. Дремлюженко. – Черновцы: Рута: Справочник, 2002. – 127 с.
4. Псарев В. И. Особенности кристаллизации твердых растворов квазибинарного разреза ZnSb-CdSb / В. И. Псарев, В. В. Викторов, В. Г. Кирий. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1979. – №3. – С. 395–399.
5. Уббеллоде А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббеллоде. – Москва: Металлургия, 1982. – 376 с.
6. Маник О. М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві / О. М. Маник. – Чернівці: Прут, 1999. – 432 с.
7. Исследование особенностей химической связи в кристаллах твердых растворов CdSb-ZnSb / А. И.Ерёменко, В. Б. Лотоцкий, О. М. Маник, Н. Д. Раранский. // Термоэлектричество. – 2007. – №1. – С. 53–65.
8. Manik O. N. Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonite crystals / O. N. Manik, T. O. Manik, V. R. Bilinsky-Slotylo. // Journal of Thermoelectricity. – 2016. – №5. – С. 57–64.

9. Анизотропия упругости и микротвердости монокристаллов твердых растворов системы CdSb-ZnSb / [В. М. Балазюк, Б. Н. Грицюк, Л. С. Драпак и др.]. // Научный вестник Черновицкого университета. Физика. Электроника.. – 2001. – №112. – С. 71–74.

Поступила в редакцию 10.10.2017

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, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com
Yurii Fedkovych Chenivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com

CRYSTALLINE STRUCTURE AND CHEMICAL BOND OF Cd-Sb-Zn

A complex approach was developed for calculating the electronic structure of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry crystalline structures. Calculations of effective charges, effective radii, redistribution of the electron density, dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) in Cd-Sb-Zn crystalline structures were carried out. The results can be used in the development of technology for obtaining new thermoelectric materials based on ternary systems of cadmium and zinc antimonides. Bibl. 9, Tables 2.

Key words: chemical bond, nonequivalent hybrid orbitals, crystalline structures, state diagrams, polymorphous transformations, phase transitions, dissociation energy.

References

1. Anatykhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. 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].
3. Dremliuzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb: diagramma sostoianiia, poluchenie i svoystva splavov. Spravochnik [Systems on the basis of CdSb: state diagram, manufacture and properties of alloys. Handbook]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
4. Psarev V.I., Kirii V.G., Viktorov V.V. (1979). *Osobennosti kristallizatsii tverdykh rastvorov kvazibinarnogo razreza ZnSb-CdSb [Crystallization features of solid solutions of ZnSb-CdSb quazi-binary section]. Izvestiia Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskiye materialy – Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, 15 (3), 395 – 399 [in Russian].
5. Ubbelohde A.R. (1982). *Rasplavlennoie sostoianiie veshchestva [The molten state of matter]*. Moscow: Metallurgiya [Russian transl].
6. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktorny pidhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials research]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].

7. Yeremenko A.I., Lototskii V.B., Manik O.N., Raranskii N.D. (2007). Peculiarities of chemical bond in crystals of *CdSb-ZnSb* solid solutions. *J. Thermoelectricity*, 1, 53 – 65.
8. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals. *J. Thermoelectricity*, 5, 57 – 64.
9. Balaziuk V.N., Hrytsiuk B.M., Drapak L.S., Lototskyi V.B., Novikov S.M., Rarenko A.I. (2001). Anizotropiia pruzhnosti i mikrotverdosti monokystaliv tverdykh rozchyniv systemy *CdSb-ZnSb* [Elasticity and microhardness anisotropy of single crystals of solid solutions of *CdSb-ZnSb* system]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho Universytetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 112, 71 – 74 [in Ukrainian].

Submitted 10.10.2017