

О.М. Маник, О.І. Єрмоєнко

Тверді розчини антимонідів кадмію та цинку. Хімічний зв'язок (огляд)

Чернівецький Національний університет ім. Ю.Федьковича

Методами математичних моделей теорії коливань, теорії пружності та нееквівалентних гібридних орбіталей досліджено динаміку формування хімічного зв'язку в залежності від складу вихідних компонентів. Встановлено взаємозв'язок між перерозподілом електронної густини та анізотропією фізико-хімічних властивостей в кристалах твердих розчинів $CdSb - ZnSb$.

Стаття постуила до редакції 13.01.08, прийнята до друку 15.06.2008.

Зміст

Вступ

1. Аналіз теоретичних моделей, постановка задачі та мета роботи
2. Результати експерименту та розрахунків параметрів молекулярних моделей
3. Аналіз отриманих результатів
4. Результати експерименту та розрахунків силових постійних
5. Характеристичні частоти

Висновки

Література

Вступ

Запити на нові матеріали постійно випереджають реальні можливості матеріалознавства. Причиною цього є те, що методи, які розроблені і використовуються в даний час для отримання нових матеріалів із заданими властивостями, вичерпали себе у зв'язку з переходом до дослідження складних сполук. До того часу, поки дослідження проводились з відносно простими сполуками, класична схема, яка використовувала традиційні методи досліджень, давала позитивний результат. При цьому динаміка взаємодіючих якісно різних факторів, що характеризують стан системи, розбивались на суму однофакторних експериментів і одержання нових матеріалів опиралось на результати експериментальних досліджень окремо вибраних властивостей [1].

Однак з переходом до складних сполук ситуація істотно змінилася. Така схема вже не виявляє умов появи потрібних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку, оскільки досліджувана система нелінійна. У зв'язку з цим відбувається

пошук нових способів і підходів до комплексного вирішення багатофакторних задач в нелінійних системах [2]. Для розв'язання цієї проблеми потрібно більш широко використовувати в технологічному пошуку теорію, яка в даний час починає тільки розвиватися [3-14]. Особливу актуальність і значимість набуває питання: яким чином загальні принципи можна плідно використати для розв'язання конкретних багатофакторних задач. Відповідь на це питання пов'язана з багатопарною структурою теоретичних знань. Саме багатомірний характер цих зв'язків виступає основою проведення глибоких аналітичних досліджень в різних областях знань, пов'язаних з нелінійними системами, ситуаціями і процесами. Пізнання їх можливе на шляхах міждисциплінарного синтезу. Основою такого синтезу, на наш погляд, є комплексний підхід до розрахунку параметрів досліджуваних матеріалів з позицій хімічного зв'язку. Це дозволило переробити класичні схеми застосування різних методів стосовно проблем матеріалознавства, здійснити комбінований теоретичний розгляд цілого ряду питань, при якому сплетіння гіпотез, що описують кількісно залежність

властивостей від складу, структури речовини, можуть бути математизовані на всіх ділянках без розривів [2]. Особливістю такого розгляду є те, що в матеріалознавстві користуються рядом факторів макро- та мікро масштабу, взаємозв'язаних між собою настільки складним чином, що диференціація впливу жодного із них на властивості досліджуваних матеріалів в багатьох випадках неможлива, бо роль таких факторів виявляється не безпосередньо, а опосередковано, при врахуванні кутів між напрямками хімічних зв'язків взаємодіючих атомів, умов неперервності зарядової густини та інших. Тим самим забезпечується «згортка» різнобічної інформації про властивості досліджуваної фізико-хімічної системи, її складових частин, що мають до того ж змістовне навантаження і приводять до побудови «молекулярних моделей», «ефективних модулів», «силових матриць», «текстурних функцій» і т.д. Складних сполук, що відображають різні сторони багатофакторної задачі і корелюють не лише з чисельним значенням основних фізико-хімічних властивостей сполук, але і з різними методами їх розрахунків з використанням «математичних моделей» і розв'язків обернених задач. Розв'язання цих і тісно пов'язаних з ними питань стало об'єктом дослідження в даній роботі.

I. Аналіз теоретичних моделей, постановка задачі та мета роботи

Тверді розчини системи $CdSb - ZnSb$ - перспективні напівпровідникові матеріали для використання в електронній техніці. Однак, основна увага дослідників приділялась вивченню електрофізичних властивостей цих кристалів. В той же час для отримання матеріалів з прогнозованими властивостями необхідні дослідження, які б дозволили впливати на технологічні режими в заданому напрямку. Кількість літературних джерел цього спрямування дуже обмежена. Динаміка формування та особливості поведінки хімічного зв'язку залежно від складу та температури практично ніким не досліджувались. Саме тому в даній роботі наведені результати досліджень твердих розчинів $CdSb - ZnSb$ з позицій хімічного зв'язку.

Аналіз теоретичних моделей хімічного зв'язку у вихідних компонентах твердих розчинів $CdSb - ZnSb$ показав, що проблему хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$ розглядали ще Юсті і Лаутц [15, 16], які прийшли до висновку, що непарна сумарна кількість валентних електронів Cd та Sb не дає можливості для утворення ковалентного зв'язку. Вони допускали наявність металічного зв'язку в $CdSb$, а напівпровідниковий характер сполуки пояснювали тим, що в даній кристалічній структурі всі валентні зони повністю заповнені.

Дещо інша інтерпретація напівпровідникових властивостей та хімічного зв'язку дана в роботах Музера і Персона [17, 18]. Згідно [18] ромбічна структура $CdSb$ нагадує структуру цинкової

обманки. Кожен атом Sb в найближчому оточенні має один атом Sb та два атоми Cd , розміщені в вершинах деформованого тетраедра і утворює три зв'язки, утримуючи одну неподільну пару електронів. Кожен атом Cd утворює два зв'язки – по одному з кожним сусіднім атомом Sb , а два суміжних атоми Cd залишаються незв'язаними. Кути між трьома зв'язками атома Sb рівні 100° , 100° та 112° , близькі до кута тетраедричного зв'язку (109°). Це дало можливість авторам [18] допустити, що зв'язки в $CdSb$ носять переважно ковалентний характер; іонний характер виражений дуже слабо. Томан [19] виявив, що допущення Музера і Пірсона [17], [18] про характер зв'язків підтверджується анізотропією коефіцієнту лінійного розширення та анізотропією коливань. Згідно [19] $CdSb$ можна вважати шаруватою структурою, однак це допущення знаходиться в протиріччі з механічними, електричними та оптичними властивостями $CdSb$, анізотропія яких менша аніж в шаруватих структурах. Крім того, рентгеноспектральні дослідження, проведені в [20] показали, що в $CdSb$ валентні електрони більше знаходяться біля атомів Sb , а не біля Cd , як це звичайно приймається в багатьох роботах. Тому в [20] замість схеми sp^3 -гібридації орбіт валентних електронів [17,18] висувається модель з нееквівалентними зв'язками, на користь якої свідчать також дані роботи [21] по ядерно-магнітному резонансу, де спостерігалась значна анізотропія кристалічного поля на ядрах Sb в $CdSb$ та розрізнялось кілька груп ядер Cd . Модель Музера-Пірсона-Томана не відображає всіх цих особливостей природи хімічного зв'язку [20], [21], тому в ряді робіт були зроблені спроби доповнити цю модель. Так в роботі [22] допускалось, що один електрон Sb «переходить» до атому Cd і таким чином у атома Sb утворюються чотири сильно спотворених зв'язки типу sp^3 . Згідно [22] такий «перехід» від атома Sb до атома Cd пов'язаний з гібридацією хвильових функцій валентних електронів і не призводить до помітної іонності зв'язків, сприяючи зміцненню кристалічної структури. Додатковий валентний зв'язок з'єднує «шари» Музера-Пірсона. У відповідності з цим всі атоми Cd утворюють по три зв'язки. Зв'язки між катіонами не утворюються. Така модель хімічного зв'язку, що включає як частковий випадок модель Музера-Пірсона-Томана близька до описання хімічного зв'язку в напівпровідниках A^{IV} та $A^{IV}B^V$. Деякі положення схеми зв'язків $CdSb$, що вимагають уточнення, обмірковувались в роботі [23], згідно якої в $CdSb$ крім сполучних ліній «ковалентної довжини» ($\approx 2,8 \text{ \AA}$) є ще багато сполучних ліній (в діапазоні від 2.9 до 3.2 \AA). На відміну від «ковалентних» ці лінії не утворюють суцільної сітки в кристалі $CdSb$, а з'єднують лише атоми певної четвірки, яка зв'язана з оточуючими атомами лише ковалентними зв'язками. Утворюються так звані зв'язки з недостаючи електронем. З урахуванням цих поправок в [24] були проведені розрахунки зонної структури, однак

результати розрахунків не узгоджуються з експериментальними даними [25] і ін.. Загальним недоліком всіх цих робіт було те, що аналіз розглянутих питань проводився в них спрощено з урахуванням переважно якогось одного фактора, що зрештою привело до однобічних якісних моделей, які неповно відображають хімічний зв'язок в $CdSb$. Так, наприклад, розглядаючи хімічний зв'язок з позицій електронної будови ізолюваних атомів Cd і Sb Юсті і Лаутц дійшли висновку про наявність в $CdSb$ металевого зв'язку, що виявилось невірним [15,16].

Формальне використання постулату [26], згідно якого зв'язок між атомами утворюється при взаємодії двох електронів (по одному від кожного атома) привело авторів [18] до моделі хімічного зв'язку $CdSb$, в якій кожен атом Sb утворює три зв'язки, утримуючи одну неподілену пару, а два суміжних атоми Cd залишаються незв'язаними.

Визначення типу гібридизації за ознакою близькості кутів між трьома зв'язками Sb до кута тетраедричного зв'язку, привело авторів [17], [18] до висновку про наявність sp^3 гібридизації в $CdSb$, що в свою чергу допускає наявність еквівалентних зв'язків в кристалі. Однак, для кутів між зв'язками атомів Cd в $CdSb$ спостерігається помітне відхилення від кута тетраедричного зв'язку. Згідно [27] в таких випадках доцільно використовувати нееквівалентні гібридні атомні орбіталі. В ряді робіт були зроблені спроби штучного зміцнення хімічних зв'язків шляхом введення в розгляд «електронно-дефіцитних» зв'язків [24], врахуванням поправок до коефіцієнтів розкладу sp^3 гібридних атомних орбіталей Cd та дати пояснення природи хімічного зв'язку Sb [24], [28]. Однак подібні модифікації однобічні та обмежені, а тому і не дали позитивних результатів.

Строгий розгляд природи хімічного зв'язку $CdSb$ став можливий лише при всебічному врахуванні різних факторів, що включають координаційну структуру електронну конфігурацію атомів, міжатомні віддалі і кути між напрямками зв'язків в кристалі. В роботах [2-5] наведені результати дослідження хімічного зв'язку в $CdSb$ з урахуванням перелічених вище факторів.

Насамперед було проаналізовано динаміку формування кристалічної ґратки $CdSb$. Відомо [29,30], що кристал Cd складається із шарів гексагональної упаковки з періодами ґратки $a=2,973\text{Å}$, $c=5,607\text{Å}$. Елементарною ланкою в шарі є правильний плоский шестикутник з атомом в центрі, координаційне число дорівнює 12.

Шари чистої сурми складаються із комірок ромбічної структури, віддалі між атомами всередині яких дорівнює $2,87\text{Å}$, а кути між ковалентними зв'язками – 94° . Шари розміщені так, що найкоротша віддалі між атомами сусідніх шарів дорівнює $3,37\text{Å}$. Періоди ґратки Sb такі: $a=2,973\text{Å}$, $c=3,37\text{Å}$. Координаційне число дорівнює 6. Відомо також [29,30], що плавлення Sb змінює характер зв'язків від ковалентних до металічних, при цьому зростає координаційне число, а міжатомні віддалі

зменшуються від $2,898\text{Å}$ до $2,85\text{Å}$. Змінюється також тип кристалічної ґратки – від ромбічної до кубічної об'ємноцентрованої. У Cd при плавленні зберігається гексагональна ґратка та тип зв'язку змішано-ковалентно-металічний; збільшується міжатомна віддалі та координаційне число.

В сполучі $CdSb$ збереглися елементи зв'язку між атомами $Sb-Sb$ та $Cd-Cd$, а також з'явилися нові зв'язки $Cd-Sb$ різної довжини. ґратку $CdSb$ можна розглядати як сильно деформовану ґратку алмазу, кожен атом якої оточений одним подібним атомом та трьома атомами іншого сорту, які розміщені в вершинах деформованого тетраедра. Різні віддалі між атомами в $CdSb$, наявність різних кутів між зв'язками вказують на те, що в сполучі існують різні типи зв'язків. Різниця між типами сил кристалічного зв'язку тісно пов'язана з різними фізичними властивостями. Однак, при цьому взаємодії, що зумовлюють зв'язки, майже завжди зводяться до звичайної взаємодії між зарядами [27].

Таким чином, різниця типів зв'язків в кристалах $CdSb$ є не різницею в природі взаємодії, а лише кількісною відмінністю в розподілі електронного заряду, яка може бути визначена теоретично за допомогою методів квантової механіки.

Врахування особливостей квантової природи досліджуваного об'єкта вимагало розгляду ряду додаткових факторів. Необхідно було узгодити традиційні уявлення хімічної структурної теорії, згідно якої зв'язок в сполуках здійснюється електронними парами, локалізованими на доцентрових зв'язках з делокалізованим виглядом власних хвильових функцій в багатоатомних системах. На перший погляд, такий делокалізований характер власних функцій не узгоджується з основами хімічної структурної теорії. Однак, згідно [31], [32], локалізація зв'язків не лише не суперечить електронній теорії, але й являє собою прямий наслідок одноелектронної моделі і нема різниці, якими функціями користуватися: локалізованими чи делокалізованими. Перехід від одного базису до іншого здійснюється за допомогою унітарного перетворення.

В [2-5] був використаний такий підхід для опису хімічного зв'язку в $CdSb$. При цьому враховувались індивідуальні властивості атомів Cd та Sb , їх електронна конфігурація.

У зв'язку з цим було проведено порівняння енергії атомних $5s$ -, $5p$ - та $4d$ -станів ізолюваних атомів. Було встановлено, що максимум станів $5s\ Cd$ та $5p\ Sb$ близькі по енергіях, а максимум $4d\ Cd$ дещо зміщений відносно останніх в сторону менших енергій, що дало можливість обмежитись вибором s -, p -валентних станів при побудові гібридних функцій. Гібридні функції атомів Cd та Sb були записані у вигляді лінійних комбінацій s - та p -орбіталей відповідно:

$$\varphi_{Cd(Sb)} = a_i s_{Cd(Sb)} + b_i p_{x Cd(Sb)} + c_i p_{y Cd(Sb)} + d_i p_{z Cd(Sb)}, \quad (1)$$

де a_i , b_i , c_i , d_i – невідомі коефіцієнти, які потрібно визначити.

Для визначення невідомих коефіцієнтів було

розроблено відповідну методику. Згідно [27], якщо гібридні атомні орбіталі φ_i та φ_j представлені в загальному вигляді (1), то кут між ними θ_{ij} визначається (як кут між двома векторами $\vec{\varphi}_i$ та $\vec{\varphi}_j$) умовою:

$$\cos \theta_{ij} = -\frac{a_i a_j}{\sqrt{1-a_i^2} \sqrt{1-a_j^2}} \quad (2)$$

в (2) позначення ті самі, що і в (1).

На відміну від загальновідомих методів розрахунку в структурній хімії, коли спочатку розглядається електронна будова атомів, вибирається тип гібридизації, а потім визначаються кути між зв'язками, в роботах [2-5] було розв'язано обернену задачу: за експериментальними даними рентгеноструктурного аналізу [33] були визначені координати атомів *Cd* та *Sb* в елементарній комірці *CdSb* і на основі отриманих результатів були обчислені просторові кути між зв'язками атомів *Cd* та *Sb*. Підставляючи значення кутів в рівняння (2) і використовуючи умови ортонормування функцій (1) було складено систему рівнянь для знаходження коефіцієнтів a_i, b_i, c_i, d_i в рівняннях (1). В результаті обчислень (шляхом розв'язування системи рівнянь) були отримані аналітичні вирази для гібридних ортогональних орбіталей атомів *Cd* та *Sb* в кристалах *CdSb*. Розроблена в [3-4] молекулярна модель описує просторове розміщення хімічних зв'язків за допомогою нееквівалентних гібридних орбіталей. В ній знайшли своє відображення перелічені вище фактори, що характеризують хімічний зв'язок. При цьому вид гібридних орбіталей визначається кутами між напрямками зв'язків, які є експериментальним критерієм типу гібридних атомних орбіталей, що формують хімічний зв'язок. На основі запропонованої моделі в [5] проводились дослідження зонної структури *CdSb*. Крім того, такий підхід дав можливість розглянути вплив домішок на властивості *CdSb* з позицій хімічного зв'язку [2].

Наявність в *CdSb* аномального кута між лініями зв'язків $\theta=62^\circ 15'$, що значно відрізняється від кута тетраедричного зв'язку ($\theta=109^\circ$) призводить до того, що бездомішковий матеріал знаходиться в «напруженому стані», що неминуче веде до утворення дефектів і появи характерних для *CdSb* властивостей. Легування *CdSb* домішками, в яких значення середнього валентного радіуса є меншим ніж в атомах *Cd* та *Sb* (такими є *B, Si, S, Zn, As, Br, Te, Ge*), призводить до того, що ці домішки, замішуючи в ґратці *CdSb* атоми основної матриці, деформують зв'язки в напрямку наближення їх до правильних тетраедричних, що призводить до «зміцнення» ґратки – зменшення концентрації дефектів.

Легування ж домішками, середній радіус валентного електрона в яких більший, ніж у *Cd* чи *Sb* (такими є *Li, Na, Mg, Al, K, Pb, Sn, Mn, Fe, Cu, Ga, Zn* та

інші), приводить до збільшення дефектності. При цьому зміна кутів між зв'язками на атомах легуючої домішки *Ge, Pb, Sn* була $9^\circ, 10^\circ$ та 7° відповідно, що приводить до зміни типу гібридизації, а значить і міцності зв'язків в кристалах *CdSb*, що підтверджується експериментальними дослідженнями, проведеними на зразках *CdSb*, легуваних *Ge* в яких густина дислокацій зменшувалась порівняно з нелегованими і навпаки, введення домішки *Pb* і *Sn* приводило до збільшення густини дислокацій та дефектів [34].

Таким чином, використання методів теорії хімічного зв'язку дало можливість пояснити вплив домішок на фізичні властивості *CdSb*. Аналогічні дослідження методами хімічного зв'язку були проведені на кристалах *ZnSb* [35-38].

У зв'язку з цим в [39-40] було поставлено задачу модифікувати методику розрахунку нееквівалентних гібридних орбіталей на випадок твердих розчинів кристалів *CdSb-ZnSb*; розглянути можливість синтезу методів теорії пружності та мікроскопічної теорії кристалічних ґраток в таких кристалах шляхом застосування багатфакторних молекулярних моделей та розв'язання оберненої задачі теорії пружності. Такий підхід дає можливість розв'язати цілу низку проблем теорій, у яких процес плавлення розглядається як наслідок механічної нестабільності. У цьому випадку плавлення розглядається як результат теплового руйнування кристалічної ґратки.

Загальним недоліком відомих «однофазних» теорій плавлення було те, що вони визначають межу стабільності твердого стану незалежно від природи тієї фази, яка отримується в результаті плавлення [41].

Аналіз різних підходів до узагальнення теорії плавлення шляхом урахування структурних змін зі зміною температури у твердій фазі показав, що їх можна розділити на дві групи. До першої належать ті, в яких головна увага приділяється наслідкам збільшення об'єму твердого тіла в рамках «сферичної» моделі, а також статистичні термодинамічні моделі плавлення з урахуванням дефектів кристалічної ґратки [41]. Друга група об'єднує коливні теорії, в яких процес плавлення розглядається як певне посилення теплового руху структурних одиниць у рамках атомістичної моделі твердого тіла. Цю загальну ідею вперше математично виражено в запропонованій Ліндеманном теорії коливної нестабільності кристалічних ґраток [41]. Користуючись найпростішою моделлю коливань ґратки з єдиною характеристичною частотою ν_E , введеною Ейнштейном, Ліндеманн отримав вираз для визначення температури плавлення:

$$T_{ei\bar{e}} = c \nu_E^2 V_n^{2/3} M, \quad (3)$$

де $T_{ei\bar{e}}$ – температура коливного плавлення; ν_E – ейнштейнівська частота коливань; V_n – молярний об'єм; M – атомна маса; c – константа, яка набуває однакових значень для кристалів подібної будови. Однак, як показують розрахунки [41], кореляції між

структурою і величинами, що входять у це рівняння, не спостерігається. Проте слід відзначити, що зі спробою побудови узагальненої теорії плавлення напівемпіричним шляхом Ліндеманном було встановлено критерій плавлення L_{T_e} для твердого тіла, яке розглядається як ізотропний континуум.

Згідно з цим критерієм для всіх твердих тіл, незалежно від природи хімічного зв'язку повинна зберігатись постійність відношення:

$$L_{T_e} = \frac{\dot{O}_{T_e}}{i \theta_D^2 V^{2/3}}. \quad (4)$$

За умови, що відношення середнього квадратичного зміщення атома до квадрата віддалі між атомами $\Delta = \frac{\bar{U}^2}{R^2}$ досягає за $T = T_{T_e}$ певної величини [41].

Постійність відношення (4) перевірялась для різних моделей твердого розчині. В [42] показано, що мають місце суттєві флуктуації для різних класів твердих тіл і особливо для напівпровідникових сполук A_3B_5 ; A_2B_5 .

Аналіз багаточисельних робіт показав, що хоча модель Ліндеманна по суті не дає можливості побудувати «однофазну» теорію і не виправдались надії побудувати більш загальну теорію коливного плавлення, однак це не заважає використовувати формулу Ліндеманна для знаходження ефективних значень дебайвської характеристичної температури θ_D , яка є важливим параметром динаміки коливань кристалічної ґратки [42].

Слід зауважити, що існуючі коливні теорії поширюються на кристалічні ґратки найпростіших видів (примітивні, кубічні) і тонкі ефекти в процесах плавлення тут просто опускаються. Тому назріла необхідність побудови більш реалістичної моделі процесів плавлення.

Створення такої моделі, на наш погляд, потребує як врахування особливостей хімічного зв'язку, так і дослідження фізичних властивостей, що дають можливість отримати кількісні величини динамічних параметрів кристалічної ґратки. Такими параметрами є пружні постійні, як фундаментальні характеристики твердого тіла, які адекватно відображають природу міжатомних зв'язків у кристалічній ґратці. Вони можуть слугувати критерієм перевірки правильності як моделі ґратки, так і сил зв'язку між її структурними елементами, оскільки в різних моделях кристалічних ґраток визначаються через потенціали міжатомних взаємодій і їх можна виміряти акустичними методами.

У зв'язку з цим метою пропонованої роботи є комплексні дослідження динаміки формування хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів $CdSb - ZnSb$ з використанням методів теорії коливань, теорії пружності та молекулярних моделей.

II. Результати експерименту та розрахунків параметрів молекулярних моделей

На відміну від традиційних методів розрахунку у структурній хімії [26,27], коли наперед розглядається електронна будова атомів, вибирається тип гібридизації, а потім визначаються кути між напрямками хімічних зв'язків, нами була використана методика розрахунків, запропонована в [2-5] і розв'язана обернена задача за уточненими нами експериментальними даними концентраційної залежності періодів ґраток і густини монокристалів твердих розчинів системи $CdSb - ZnSb$ [39] були розраховані координати атомів в елементарній комірці і визначені кути між зв'язками атомів Cd , Zn і Sb для проміжних складів з вмістом Zn (0;

3; 9; 12.5; 100%). На основі отриманих результатів були розраховані нееквівалентні гібридні орбіталі атомів Cd , Zn і Sb , які описують розподіл

електронної густини на відповідних зв'язках, як для випадку $CdSb$ і $ZnSb$ так і для системи твердих розчинів із вказаним вище відсотковим вмістом цинку. При цьому гібридні функції атомів Cd , Zn ,

Sb вибирались як лінійні комбінації s - і p -орбіталей у вигляді (1), а кут θ_{ij} між гібридними орбіталями φ_i і φ_j визначається з умови (2).

Для розв'язання поставленої задачі на основі рівнянь (1) і (2) нами були складені системи рівнянь для знаходження невідомих коефіцієнтів розкладу гібридних орбіталей. Підставляючи в (2) чисельні значення кутів та використовуючи умови нормування, були знайдені коефіцієнти розкладу гібридних орбіталей (1) атомів кадмію сурми та цинку як у вихідних сполуках $CdSb$ та $ZnSb$, так і в твердих розчинах $Cd_xZn_{1-x}Sb$ з вказаним вище відсотковим вмістом цинку. Результати розрахунків приведені в табл. 1.

Тут було введено позначення $\varphi_{Cd(Zn,Sb)}^j$ - гібридна функція i -го атома $Cd(Zn, Sb)$, що відноситься до j -орбіталі. При цьому всі гібридні орбіталі згідно [2] поділяються на 5 груп, що відповідають різним зв'язкам $Cd - Sb(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)})$, $Sb - Sb(\varphi^{(4)})$ та $Cd - Cd(\varphi^{(5)})$. Аналогічно $Zn - Sb(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)})$, $Sb - Sb(\varphi^{(4)})$ та $Zn - Zn(\varphi^{(5)})$.

Концентраційні залежності S , $P_{x,y,z}$ - складових гібридних орбіталей в твердих розчинах $CdZnSb$ наведені на рис. 1-4.

III. Аналіз отриманих результатів

Насамперед слід зауважити, що на всіх орбіталях в міру зростання процентного вмісту Zn відбувається перерозподіл електронної густини. Характерно, що цей перерозподіл на гібридних

Таблиця 1

Чисельні значення коефіцієнтів розкладу гібридних орбіталей в формулі (1)

	$\varphi_{Cd(Zn,Sb)i}^{(j)}$	a_i	b_i	c_i	d_i
<i>CdSb</i>	$\varphi_{Cd1}^{(1)}$	0,34	0,94		
	$\varphi_{Cd1}^{(2)}$	0,515	-0,185	0,84	
	$\varphi_{Cd1}^{(3)}$	0,675	-0,24	-0,47	0,517
	$\varphi_{Cd1}^{(5)}$	0,407	-0,146	-0,283	-0,856
	$\varphi_{Sb1}^{(1)}$	0,557	0,83		
	$\varphi_{Sb1}^{(2)}$	0,306	-0,206	0,93	
	$\varphi_{Sb1}^{(3)}$	0,76	-5,08	-0,362	0,193
	$\varphi_{Sb1}^{(4)}$	0,15	-0,1	-0,071	-0,981
<i>CdZnSb 3%Zn</i>	$\varphi_{Zn1}^{(1)}$	0,397	0,918		
	$\varphi_{Zn1}^{(2)}$	0,65	-0,281	0,706	
	$\varphi_{Zn1}^{(3)}$	0,6146	-0,256	-0,668	0,331
	$\varphi_{Zn1}^{(5)}$	0,215	-0,093	-0,235	-0,944
	$\varphi_{Cd1}^{(1)}$	0,422	0,907		
	$\varphi_{Cd1}^{(2)}$	0,626	-0,291	0,723	
	$\varphi_{Cd1}^{(3)}$	0,576	-0,268	-0,604	0,478
	$\varphi_{Cd1}^{(5)}$	0,303	-0,141	-0,319	-0,887
<i>CdZnSb 9%Zn</i>	$\varphi_{Zn1}^{(1)}$	0,397	0,918		
	$\varphi_{Zn1}^{(2)}$	0,651	-0,281	0,706	
	$\varphi_{Zn1}^{(3)}$	0,6146	-0,256	-0,672	0,316
	$\varphi_{Zn1}^{(5)}$	0,357	-0,154	-0,392	-0,834
	$\varphi_{Cd1}^{(1)}$	0,404	0,915		
	$\varphi_{Cd1}^{(2)}$	0,651	-0,287	0,702	
	$\varphi_{Cd1}^{(3)}$	0,601	-0,265	-0,606	0,355
	$\varphi_{Cd1}^{(5)}$	0,228	-0,1003	-0,253	-0,935
<i>CdZnSb 12,5%Zn</i>	$\varphi_{Zn1}^{(1)}$	0,397	0,918		
	$\varphi_{Zn1}^{(2)}$	0,651	-0,281	0,705	
	$\varphi_{Zn1}^{(3)}$	0,615	-0,265	-0,673	0,314
	$\varphi_{Zn1}^{(5)}$	0,374	-0,1615	-0,41	-0,816
	$\varphi_{Cd1}^{(1)}$	0,4	0,915		
	$\varphi_{Cd1}^{(2)}$	0,651	-0,284	0,704	
	$\varphi_{Cd1}^{(3)}$	0,601	-0,262	-0,662	0,3635
	$\varphi_{Cd1}^{(5)}$	0,2345	-0,1023	-0,258	-0,93
<i>ZnSb</i>	$\varphi_{Zn1}^{(1)}$	0,4	0,917		
	$\varphi_{Zn1}^{(2)}$	0,654	-0,285	0,701	
	$\varphi_{Zn1}^{(3)}$	0,61	-0,266	-0,677	0,316
	$\varphi_{Zn1}^{(5)}$	0,203	-0,089	-0,225	-0,948
	$\varphi_{Sb1}^{(1)}$	0,61	0,792		
	$\varphi_{Sb1}^{(2)}$	0,352	-0,271	0,896	
	$\varphi_{Sb1}^{(3)}$	0,647	-0,498	-0,404	0,413
	$\varphi_{Sb1}^{(4)}$	0,292	-0,225	-0,182	-0,909

орбіталах атомів *Cd* і *Zn* відбувається по-різному. Так, наприклад, *s*-складова гібридної орбіталі, яка опосередковано характеризує іонну складову хімічного зв'язку, має однакову концентраційну залежність для атомів *Cd* і *Zn* ($\varphi^{(2)}$ і $\varphi^{(3)}$ на рис. 1).

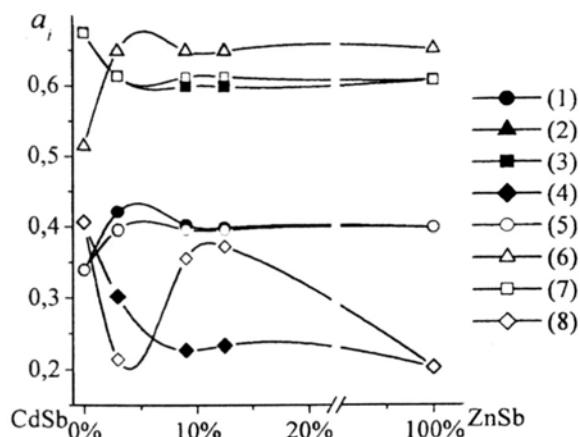


Рис. 1. Концентраційна залежність *s*-складових гібридних орбіталей в *CdZnSb*: 1 – $\varphi_{Cd_i}^{(1)}$, 2 – $\varphi_{Cd_i}^{(2)}$, 3 – $\varphi_{Cd_i}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Cd_i}^{(5)}$, 5 – $\varphi_{Zn_i}^{(1)}$, 6 – $\varphi_{Zn_i}^{(2)}$, 7 – $\varphi_{Zn_i}^{(3)}$, 8 – $\varphi_{Zn_i}^{(5)}$.

Водночас для гібридних орбіталей $\varphi^{(1)}$ і $\varphi^{(5)}$ спостерігаються відмінності, які відображають факт різного перерозподілу електронної густини в підгратках *Cd* і *Zn*. В підгратці *Cd* іонна складова, наприклад, для $\varphi_{Cd_i}^{(5)}$ спадає, а для $\varphi_{Zn_i}^{(5)}$ – зростає, проходячи через екстремум. Внесок цих орбіталей у формування хімічного зв'язку приводить до чітко вираженої анізотропії пружних властивостей твердих розчинів *CdZnSb* і дає можливість стверджувати, що хімічний зв'язок в цих кристалах має чітко виражений ковалентний характер у напрямках [010] та [001]. Результати дослідження концентраційної жорсткості також підтверджують, що максимальна жорсткість зв'язку відповідає напрямку [010].

Аналіз P_x -, P_y -, P_z -складових гібридних орбіталей (рис. 2-4), які характеризують ковалентну складову хімічного зв'язку, повністю підтвердив наведені вище результати. Внаслідок електростатичної взаємодії і складної кристалічної структури хімічний зв'язок у твердих розчинах *CdZnSb* має чітко виражений іонно-ковалентний анізотропний характер. При цьому концентраційна залежність P_x -складової для підгратки кадмію проходить через мінімум і далі виходить на насичення, характерне для *ZnSb*. Водночас ця ж складова гібридної функції у підгратці *Zn* має максимум. Це свідчить про наявність метастабільних станів у твердих розчинах *CdZnSb*, які будуть приводити до зміни з часом властивостей цих кристалів.

Що стосується P_y - та P_z -складових гібридних орбіталей, то з ростом концентрації *Zn* вони ведуть себе у підгратці цинку та підгратці кадмію –

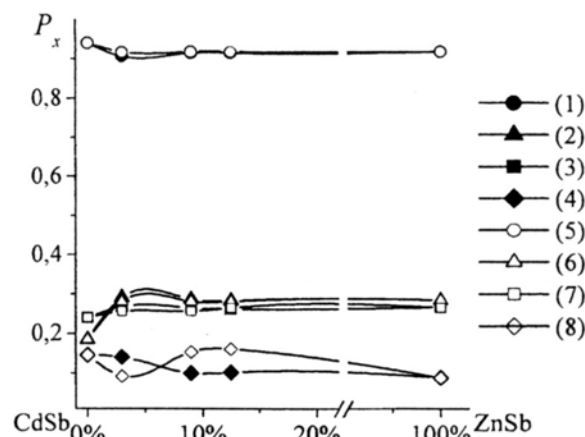


Рис. 2. Концентраційна залежність P_x -складових гібридних орбіталей в *CdZnSb*: 1 – $\varphi_{Cd_i}^{(1)}$, 2 – $\varphi_{Cd_i}^{(2)}$, 3 – $\varphi_{Cd_i}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Cd_i}^{(5)}$, 5 – $\varphi_{Zn_i}^{(1)}$, 6 – $\varphi_{Zn_i}^{(2)}$, 7 – $\varphi_{Zn_i}^{(3)}$, 8 – $\varphi_{Zn_i}^{(5)}$.

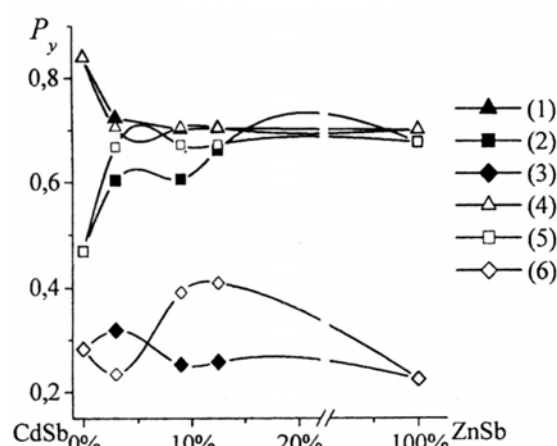


Рис. 3. Концентраційна залежність P_y -складових гібридних орбіталей в *CdZnSb*: 1 – $\varphi_{Cd_i}^{(1)}$, 2 – $\varphi_{Cd_i}^{(2)}$, 3 – $\varphi_{Cd_i}^{(3)}$, 4 – $\varphi_{Cd_i}^{(5)}$, 5 – $\varphi_{Zn_i}^{(1)}$, 6 – $\varphi_{Zn_i}^{(2)}$, 7 – $\varphi_{Zn_i}^{(3)}$, 8 – $\varphi_{Zn_i}^{(5)}$.

неоднаково, як і у випадку P_x -складової гібридних орбіталей.

Аналіз отриманих результатів показав, що в твердих розчинах *CdZnSb* в міру зростання процентного вмісту *Zn* відбуваються зміни у кристалічній гратці, що й є причиною зміни фізичних властивостей та їх анізотропії. Одним із інструментів виявлення цих змін є запропонований в [2-5] і використаний в даній роботі, підхід до розрахунку гібридних орбіталей шляхом розв'язання оберненої задачі. Це дає можливість прослідкувати за змінами різних факторів в залежності від процентного складу *Zn* в твердих розчинах *CdZnSb*.

IV. Результати експерименту та розрахунків силових постійних

Слідуючим етапом в розглядуваному підході було встановлення взаємозв'язку між теорією пружності і теорією ґратки [43]. Необхідно було зіставити рівняння руху в теорії пружності та теорії ґратки. Зв'язок між компонентами тензора пружних модулів $C_{ik, mn}$ і силовими константами мікроскопічної теорії для кристалів кубічної симетрії, згідно [43], має вигляд:

$$\tilde{C}_{ik, mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum_h \Phi_{ik}^{(h)} (A_h)_m (A_h)_n, \quad (5)$$

де $\Phi_{ik}^{(h)}$ – коефіцієнти розкладу потенціальної енергії

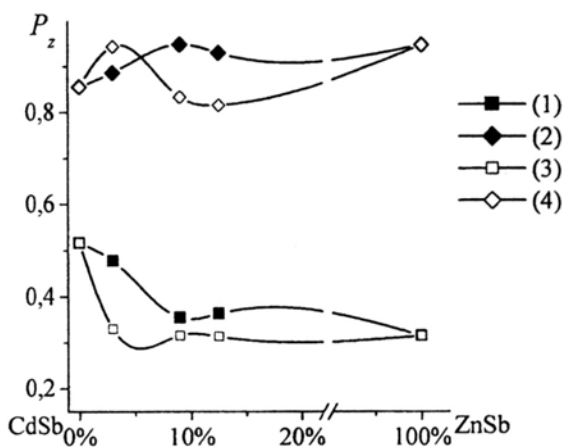


Рис. 4. Концентраційна залежність P_z -складових гібридних орбіталей в $CdZnSb$: 1 – $\Phi_{Cd_1}^{(1)}$, 2 – $\Phi_{Cd_1}^{(2)}$, 3 – $\Phi_{Cd_1}^{(3)}$, 4 – $\Phi_{Cd_1}^{(5)}$, 5 – $\Phi_{Zn_1}^{(1)}$, 6 – $\Phi_{Zn_1}^{(2)}$, 7 – $\Phi_{Zn_1}^{(3)}$, 8 – $\Phi_{Zn_1}^{(5)}$.

Φ у ряд за зміщеннями s ; A_h – матриця, що задає положення ядра в ґратці; V_z – об'єм елементарної комірки.

Співвідношення (5) було модифіковано для кристалів ромбічної сингонії $CdSb$ [11] та $ZnSb$ [38]. Як впливає з робіт [11] та [38] у сполуках ромбічної сингонії $CdSb$, $ZnSb$ зберігаються елементи зв'язку між атомами $Cd - Cd$, $Zn - Zn$

різної довжини. Таким чином, всі зв'язки, як в $CdSb$ так і в $ZnSb$, розподіляються на п'ять сімейств, що відповідають п'яти різним міжатомним віддалям і описуються нееквівалентними орбіталами [2].

Що стосується твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Sb$, то тут збереглися зв'язки, характерні для $CdSb$ і $ZnSb$. Відповідно співвідношення (5) матиме більш загальну форму [40]

$$C_{ik, mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum_{h, l, h_k} \Phi_{ik}^{(h)} (A_{h_k})_m^l (A_{h_k})_n^l, \quad (6)$$

де l означає належність до певного типу нееквівалентних орбіталей, а h_k характеризує

перехід атомних зв'язків (у рамках одного сімейства) під дією елементів симетрії.

Далі пружні властивості описувалися в наближенні пружинного зв'язку. В такому наближенні коливання вздовж атомних зв'язків визначається відповідним коефіцієнтом пружності $f^{(e)}$. При цьому величини ${}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)}$ пов'язані з $f^{(e)}$ співвідношенням[40]:

$$\|{}^{(l)}\Phi_{ik}^{(h)}\| = f^{(l)} \|{}^{(l)}\alpha_{ik}^{(h)}\|, \quad (7)$$

де ${}^{(l)}\alpha_{ik}^{(h)} = \cos \varphi_{li}^h \cos \varphi_{lk}^h$ є добутком направляючих косинусів зв'язків l з осями координат x_i та x_k ($1 \leq i, k \leq 3$) атомів елементарної комірки.

Підставивши (7) в (6) з урахуванням усіх можливих значень індексів i, k, l, m , що допускаються групою симетрії кристалу, отримали систему алгебраїчних рівнянь, що описує зв'язок між C_{ikmn} та $f^{(e)}$.

Необхідні для розрахунку силових констант $f^{(e)}$ значення пружних постійних C_{ijkl} визначалися за даними вимірювань швидкостей поширення ультразвукових хвиль. В [40] наведено експериментальні концентраційні залежності всіх дев'яти компонент тензора пружних модулів C_{ijkl} досліджуваних матеріалів.

Наведені в [40] дані було використано для розрахунків силових постійних $f^{(e)}$.

На рис. 5 зображено залежність $|f^{(l)}|$ від $Cd_xZn_{1-x}Sb$. Розрахунки робилися для зразків з вмістом Zn 3%: 9% та 12,5%. На цьому ж рисунку подано $|f^{(l)}|$ для сполук $CdSb$ і $ZnSb$ стехіометричного складу. На рис. 5 введено позначення: індекс ($1 \leq l \leq 5$) означає, що всі зв'язки φ_i в $CdSb$ розподілені на п'ять сімейств відповідно до п'яти різних міжатомних віддалей. $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ відповідають трьом різним міжатомним віддалям $Cd - Sb$, а φ_4 і φ_5 – відповідно віддалям $Sb - Sb$ і $Cd - Cd$. Аналогічно ($6 \leq l \leq 10$) позначає зв'язки φ_l в $ZnSb$, а саме: $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$ відповідають трьом різним міжатомним віддалям $Zn - Sb$; $\varphi_9 - Sb - Sb$; $\varphi_{10} - Zn - Zn$. З рис. 5 видно, що силові постійні $|f^{(4)}|$ і $|f^{(9)}|$, які відповідають зв'язкам $Sb - Sb$, в оточенні, характерному для сполук $CdSb$ і $ZnSb$, поведуть себе по-різному. Що стосується формування зв'язків $Cd - Cd$ та $Zn - Zn$, то з ростом концентрації цинку $|f^{(5)}|$ та $|f^{(10)}|$ проходять через локальні екстремуми, що свідчить про складний механізм формування хімічного зв'язку в твердих розчинах. Слід зазначити, що концентраційні залежності $|f^{(1)}|, |f^{(2)}|, |f^{(3)}|$ та $|f^{(6)}|, |f^{(7)}|, |f^{(8)}|$, які відповідають різним міжатомним віддалям $Cd - Sb$ та $Zn - Sb$, також поведуть себе по-різному. Це в свою чергу накладатиме додаткові умови на

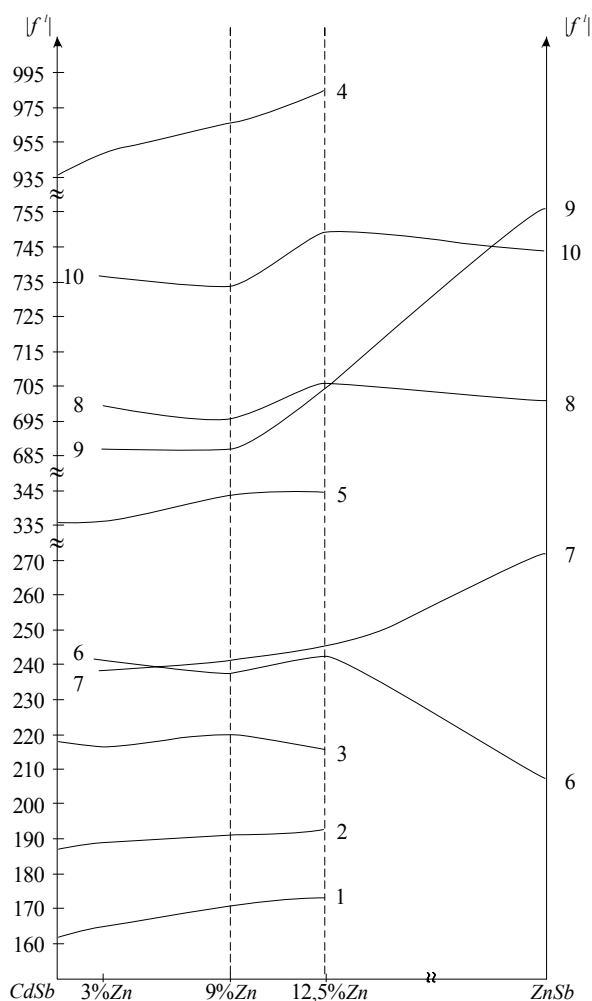


Рис. 5. Концентраційна залежність $|f^{(1)}|$ в кристалах твердих розчинів $CdZnSb$.

формування механізмів розсіювання в твердих розчинах, а їх детальне вивчення дасть змогу прогнозувати і формувати анізотропію фізичних властивостей в цих кристалах.

Для прогнозування можливих особливостей в поведінці досліджуваних матеріалів у процесах плавлення та кристалізації необхідно мати енергетичні параметри, що характеризують хімічні зв'язки. У нашому випадку це були характеристичні частоти коливань атомів уздовж хімічних зв'язків, що описуються нееквівалентними гібридними орбіталями.

V. Характеристичні частоти

Стандартний підхід до знаходження частот коливань атомів у кристалі полягає у застосуванні рівнянь Лагранжа [43]. Записавши потенціальну та кінетичні енергії в узагальнених координатах x_i ($i = 1, 2, \dots, n$), що означають вихід розглядуваної системи n -частинок з положення рівноваги та підставляючи розв'язок коливного типу у вигляді:

$$x_j = x_{j0} e^{i\omega t}, \quad (8)$$

де ω – кругова частота коливань (тобто звичайна частота ν – число коливань в одиницю часу, домножена на 2π), отримаємо систему рівнянь:

$$\sum_{j=1}^n (K_{ij} - T_{ij}\omega^2) = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (9)$$

де T_{ij} – постійні, що залежать від мас та геометрії рівноважної конфігурації, а K_{ij} – постійні потенціальної енергії, що характеризують силову структуру розглядуваної системи.

Умовою розв'язку системи (9) є рівність нулю визначника:

$$\begin{vmatrix} (K_{11} - T_{11}\omega^2)(K_{12} - T_{12}\omega^2) \dots (K_{1n} - T_{1n}\omega^2) \\ (K_{21} - T_{21}\omega^2)(K_{22} - T_{22}\omega^2) \dots (K_{2n} - T_{2n}\omega^2) \\ \dots \\ (K_{n1} - T_{n1}\omega^2)(K_{n2} - T_{n2}\omega^2) \dots (K_{nn} - T_{nn}\omega^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Форма (10) секулярного рівняння незручна тим, що всі елементи визначника містять невідоме ω^2 . Це рівняння набуде зручнішого вигляду, коли ω^2 входить лише в діагональні елементи визначника. Для цього слід домножити систему рівнянь (9) на коефіцієнти, що задовольняють умови:

$$\sum_i A_{il} T_{ij} = \delta_{lj} \begin{cases} = 1 & \text{ї дї } l = j, \\ = 0 & \text{ї дї } l \neq j. \end{cases} \quad (11)$$

Вводячи далі коефіцієнти

$$D_{lj} = \sum_i A_{il} K_{ij} \quad (12)$$

можемо записати систему (9) у вигляді

$$\sum_i (D_{ij} - \delta_{ij}\omega^2) x_j = 0, \quad (13)$$

а перетворене рівняння (10) матиме вигляд

$$|D_{ij} - \delta_{ij}\omega^2| = 0. \quad (14)$$

Перевага форми (14) полягає в тому, що, коли недіагональні елементи D_{ij} ($l \neq j$) малі, то діагональні елементи дають нульове наближення значень квадратів частот коливань

$$\omega_i^2 \approx \omega_{i0}^2 = D_{ii}. \quad (15)$$

Таким чином, складання рівняння для розрахунку характеристичних частот зводиться до знаходження коефіцієнтів взаємодії динамічної матриці D_{ij} . Для цього, згідно (12), необхідно знайти кінематичні коефіцієнти A_{il} та K_{ij} для всеможливих значень індексів i, l, j . Методику розрахунку цих коефіцієнтів для ромбічних кристалів наведено в роботах [2], [14].

Розрахунок коефіцієнтів A_{il} та K_{ij} для твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Sb$ здійснювався за допомогою молекулярних моделей $CdSb$ [2] і $ZnSb$ [35]. Для знаходження коефіцієнтів A_{il} необхідно було перейти від матриці коефіцієнтів T_{ij} до оберненої матриці, що практично зробити доволі складно. Однак можна отримати вираз для коефіцієнтів руху в «природних координатах» [14].

Таблиця 2

Характеристичні частоти $\omega_i \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$, ($1 \leq i \leq 10$) в кристалах твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Sb$

	<i>CdSb</i>	<i>Cd_{0,97}Zn_{0,97}Sb</i>	<i>Cd_{0,91}Zn_{0,09}Sb</i>	<i>Cd_{0,875}Zn_{0,125}Sb</i>	<i>ZnSb</i>
ω_1	4,09	4,13	4,21	4,225	
ω_2	4,4	4,41	4,44	4,46	
ω_3	4,75	4,73	4,76	4,71	
ω_4	9,63	9,69	9,78	9,87	
ω_5	6	6,01	6,06	6,08	
ω_6		5,85	5,79	5,875	5,43
ω_7		5,83	5,85	5,88	6,21
ω_8		9,95	9,93	10,0	9,98
ω_9		8,25	8,247	8,35	8,66
ω_{10}		11,66	11,63	11,74	11,7

Згідно [14] рівноважну конфігурацію атомів в елементарній комірі можна характеризувати встановленням віддалей між атомами δ_i та кутів θ_{ij} між зв'язками φ_i та φ_j . Ці величини є «природними параметрами», що описують рівноважну конфігурацію. Далі зміщення окремих атомів виразили в «природних координатах» і записали рівняння руху через кінематичні коефіцієнти A_{ij} згідно [43].

Розрахунок силових констант K_{ij} проводили за допомогою молекулярних моделей та розв'язку оберненої задачі теорії пружності згідно з методикою [2], [14].

Підстановкою числових значень кінематичних коефіцієнтів та силових постійних в (12) було знайдено коефіцієнти динамічної матриці D_{ij} і відповідно – характеристичні частоти.

Результати розрахунків наведено в табл. 2.

В табл. 2 введено позначення:

$\omega_1, \omega_2, \omega_3$ – характеристичні частоти, що відповідають зв'язкам $Cd - Sb(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$; $\omega_4 - Sb - Sb(\varphi_4)$;

$\omega_5 - Cd - Sb(\varphi_5)$ в кристалах $CdSb$ і відповідно в $ZnSb$;

$\omega_6, \omega_7, \omega_8 - Zn - Sb(\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8)$; $\omega_9 - Sb - Sb(\varphi_9)$ і $\omega_{10} - Zn - Zn(\varphi_{10})$.

Наведені в табл. 2 значення характеристичних частот дають можливість проаналізувати динаміку формування хімічного зв'язку в залежності від

концентрації цинку.

Як видно з табл. 2, характеристичні частоти $\omega_1; \omega_2; \omega_4; \omega_5$ з ростом концентрації цинку зростають; відповідні їм температури утворення хімічного зв'язку також збільшуються порівняно з аналогічними зв'язками в оточенні, характерному для $CdSb$. Виділяються зв'язки φ_3 , в яких характеристична частота ω_3 змінюється, проходячи через локальні екстремуми, а це означає, що для різних концентрацій цинку формування зв'язку φ_3 буде відбуватися з відхиленням від температури формування відповідного зв'язку в оточенні, характерному для $CdSb$ стехіометричного складу. Це приводить до того, що процеси плавлення і кристалізації цих зв'язків будуть відбуватися, відповідно, з перегрівом та переохолодженням. У той же час частоти $\omega_6 - \omega_{10}$, характерні для зв'язків в оточенні $ZnSb$, поведуть себе по-іншому. Частоти $\omega_6; \omega_8; \omega_9; \omega_{10}$ змінюються проходячи через локальні екстремуми, тоді як ω_7 монотонно зростає до значень відповідних частот, характерних для $ZnSb$ стехіометричного складу.

Таким чином, одержані результати досліджень характеристичних частот дають можливість не лише пояснити «тонку структуру» процесів плавлення та кристалізації в твердих розчинах $Cd_xZn_{1-x}Sb$ [44], [45], але й зробити уточнення технологічних режимів синтезу нових матеріалів з прогнозованими властивостями шляхом розрахунків умов формування (температурних інтервалів перегріву та

переохолодження) тих хімічних зв'язків, що відповідають за появу потрібних властивостей.

Висновки

Проведені комплексні дослідження параметрів хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Sb$ дали можливість:

- отримати аналітичні вирази для нееквівалентних гібридних орбіталей та розрахувати зміни до хімічного зв'язку, зумовлені утворенням твердих розчинів різного складу;
- встановити взаємозв'язок між макроскопічними властивостями, їх анізотропією з перерозподілом електронної густини на

хімічних зв'язках;

- розрахувати силові постійні мікроскопічної теорії та встановити їх залежність від концентрації вихідних компонентів;
- узагальнити і доповнити теорію плавлення та кристалізації твердих розчинів методами розрахунків енергетичних параметрів формування хімічних зв'язків, що відповідають за появу потрібних властивостей при синтезі нових штучних матеріалів.

- [1] С.Н. Вовк, О.Н. Маник. *Неклассическая методология и многофакторный подход*. Прут, Черновцы, 292 с. (1996).
- [2] О.М. Маник. *Багатофакторний підхід у теоретичному матеріалознавстві*, Прут Україна. Чернівці, 432 с.(1999).
- [3] L.I. Anatyshuk, O.N. Manik. A Combined Approach for thermoelectric material parameters calculation. 1. Methods of simulation in physics-chemical systems // *Journal of Thermoelectricity*, **1**, pp.56-62. (1994).
- [4] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 2. Chemical bond. Molecular models // *Journal of Thermoelectricity*, **1**, pp.63-72 (1994).
- [5] L.I. Anatyshuk, O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating the Thermoelectric material Parameters. 3. Chemical bond and the zone structure in thermoelectric materials crystals // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp.36-49 (1994).
- [6] L.I. Anatyshuk, O.N. Manik. The comprehensive Approach to Thermoelectric parameters calculation. 4. Calculation the zone structure parameters in thermoelectric materials crystals // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp.50-64 (1994).
- [7] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 5. Quantum-chemical Methods of Electron Spectrum Calculations // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp. 24-51 (1995).
- [8] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 6. Effective Masses // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp.52-72 (1995).
- [9] L.I. Anatyshuk, O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating the Thermoelectric Material Parameters. 7. Effective modules method // *Journal of Thermoelectricity*, **3**, pp.3-32 (1995).
- [10] O.N. Manik. Comprehensive Approach to Thermoelectric material parameters calculating. 8. Methods of Continuum Theory. Approximation of the isotropic Medium Closest to the crystal under investigation // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp.3-18 (1999).
- [11] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 9. Methods of Microscopic Theory. Force matrices // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp. 19-30 (1999).
- [12] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 10. Methods of Vibration Theory. Kinematic Coefficients and their calculation using Molecular Models // *Journal of Thermoelectricity*, **3**, pp. 7-30 (1999).
- [13] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 11. Methods of Vibration Theory. Matrix element of Dispersion Law and their calculation by Means of Molecular Models // *Journal of Thermoelectricity*, **1**, pp. 22-41 (2000).
- [14] O.N. Manik. Comprehensive Approach to calculating Thermoelectric material Parameters. 12. Methods of Vibration Theory/ Characteristic Property of Frequencies // *Journal of Thermoelectricity*, **2**, pp. 3-22 (2000).
- [15] E. Justi, G. Lautr. Über die Störstellen und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen // *Z. Naturforsch.*, **7a**, pp. 191-200 (1952).
- [16] E. Justi, G. Lautr. Über die Störstellen und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen // *Z. Naturforsch.*, **7a**, pp. 602-613 (1952).
- [17] E. Mooser, W.B. Pearson. New semiconducting compounds // *Phys. Rev.*, **101**(1), pp. 492-493 (1956).
- [18] E. Mooser, W.B. Pearson. The chemical bond in semiconductors // *J.Electronics*, **1**(6), pp. 629-645 (1956).
- [19] K. Toman. Anisotropy of chemical bond in CdSb compound // *Crechosl. J. Phys.*, **B13**(6), p. 431 (1963).
- [20] Я.А. Угай, Э.П. Домашевская. Эмиссионные $L_{\beta 2,15}$ – спектры кадмия и сурьмы в некоторых полупроводниковых соединениях // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **28**(5), с. 853 (1964).

- [21] Е.І. Слинко, О.П. Хандожко. *Ядерний магнітний резонанс в антимонізі кадмію. Матеріали ювілейної конференції молодих науковців Буковини з проблем природничих наук*. Чернівці, с. 95-97 (1970).
- [22] V. Frey, M. Matyaš, B. Velicky, M. Zavetova, J. Skacha. An investigation of CdSb band structure // *Rept. Internat. Conf. Phys. Semiconductors. Exeter.-London, Inst. Phys. And Phys. Soc.*, pp.766-770 (1962).
- [23] B. Velicky, V. Frey. *The chemical bond in CdSb* // *Crechosl. J. Phys.*, **V13**(8), pp.594-598 (1963).
- [24] Т.А. Крымова. *Влияние анизотропии химических связей на зонную структуру сурьмянистого кадмия: дис. канд. физ. мат наук*, Черновцы (1986).
- [25] В.В. Соболев, Н.Н. Сырбу. Оптические спектры и структура зон кристаллов CdSb и ZnSb // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **10**(7), с. 1171-1176 (1974).
- [26] Л. Паулинг. *Природа химической связи*. Госхимиздат, М.-Л., 440 с. (1947).
- [27] В.И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р.Н. Миняев. *Теория строения молекул*, Высшая школа, М., 408 с (1979).
- [28] А.Ф. Калюш, Т.А. Осовик. К вопросу о влиянии химических связей на энергетический спектр CdSb // *Ж. структурной химии*, **20**(1), сс. 129-132 (1972).
- [29] Б.И. Хрущев. Характер связи и изменение структуры металлов при травлении // *ЖСХ*, **12**(6), сс. 958-963 (1971).
- [30] Г. Кребс. *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, Мир, М., 304 с. (1971).
- [31] Ч. Коулсон. *Валентность*, Мир, М. 427 с. (1965).
- [32] А. А. Левин. *Введение в квантовую химию твердого тела*, Химия, М. 238 с. (1974).
- [33] К. Е. Almin. The crystal structure of CdSb and ZnSb // *Acta Chem. Scand.*, **2**, pp. 400-407 (1948).
- [34] И.М. Паренко, А.Ф. Семизоров, И.В. Мельничук, О.Н. Маник, В.И. Никулица. Электрические свойства легированного элементами III группы // *ФТП*, **8**(7), сс. 1395-1397 (1974).
- [35] O.N. Manik. Zink Antimonide. 1. Physical properties. Crystalline structure. Chemical bond // *Journal of Thermoelectricity*, **4**, pp. 5-25 (1999).
- [36] O.N. Manik. Zink Antimonide. 2. Investigation of Chemical Bond by Vibration Theory Methods // *Journal of Thermoelectricity*, **4**, pp. 38-49 (2000).
- [37] О.М. Маник Молекулярна модель та хімічний зв'язок у кристалах ZnSb // *Науковий вісник Чернівецького університету, фізика, електроніка*, (63), сс. 70-71 (1999).
- [38] О.М. Маник. Силові сталі у кристалах ZnSb // *Науковий вісник Чернівецького університету, фізика, електроніка*, (57), сс. 111-112 (1999).
- [39] О.І. Єрьоменко, О.М. Маник, М.Д. Паранський. Дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів системи CdSb-ZnSb // *Науковий вісник Чернівецького університету, Фізика. Електроніка*, (268), с. 109-112 (2005).
- [40] О.І. Єрьоменко, В.Г. Лотоцький, О.М. Маник, М.Д. Паранський. Дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів CdSb-ZnSb // *Термоелектрика*, **1**, pp. 51-63 (2007).
- [41] А.Р. Уббеллоде. Расплавленное состояние вещества, Металлургия, М, 376 с. (1982).
- [42] В.П. Михальченко, В.Б. Лотоцький. О критерии Линдемманна и рентгеновской характеристической температуре // *ФТТ*, **13**(7), сс. 2048-2050 (1971).
- [43] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Гос. издат. физ.-мат. литературы, М.-Л., 312 с. (1963).
- [44] С.Г. Дремлюженко *Системы на основе CdSb: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов*. Справочник., Рута, Черновцы, 128 с. (2002).
- [45] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.К. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$* , Наука, М. 256 с. (1978).

O.M. Manik, O.I. Yeremenko

Solid Solutions of Cadmium and Zinc Antimonides. Chemical Bond (Review)

Yu.Fedkovych Chernivtsi National University

The methods of mathematical models of oscillation theory, elasticity theory and nonequivalent hybrid orbitals have been used to study the dynamics of chemical bond formation depending on the composition of original components. The interrelation between the redistribution of electron density and the anisotropy of physical and chemical properties in crystals of CdSb-ZnSb solid solutions has been established.