

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, к. ф.-м. н. О. Н. МАНИК,
Т. О. МАНИК, В. Р. БИЛИНСКИЙ-СЛОТЫЛО

Украина, Черновицкий национальный университет
имени Юрия Федьковича
E-mail: AshcheulovAA@rambler.ru, manykto@rambler.ru

Дата поступления в редакцию
04.05 2011 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ СУРЬМЫ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Выявлена тонкая структура химической связи сурьмы. Определены границы полиморфизма сурьмы, что открывает новые технологические возможности создания материалов разного рода для элементов электронной техники.

Большую актуальность в настоящее время приобретают исследования полупроводниковых материалов на основе сурьмы и разработка новых технологий их получения [1—6], поскольку этот элемент входит в состав многих соединений, в том числе полупроводниковых (например, групп A^2B^5 , A^3B^5 , A^5B^5 , A^5B^6). Кроме того, сурьма широко используется в качестве лигатуры.

Повышенный интерес к сурьме обусловлен еще и свойственными ей полиморфными превращениями. Поскольку каждой из модификаций соответствует определенное поле устойчивости диаграммы состояния, это вызывает некоторые технологические трудности.

Решение этой проблемы позволяет найти новые технологические подходы к получению различных материалов с заданными свойствами, повысить процент выхода годных изделий. В связи с этим, целью настоящей работы было исследование особенностей химической связи сурьмы, знание которых позволило бы определить температуру формирования ее неэквивалентных составляющих и соответствующих им полиморфных модификаций, а также раскрыть технологические возможности для ее применения.

Кристаллическая структура сурьмы

Сурьма — элемент V группы Периодической системы химических элементов. Это серебристо-серый металл с большой отражательной способностью. В соединениях проявляет степень окисления -3 , $+3$ и $+5$. Известны четыре металлических аллотропные модификации, существующие при различных давлениях, и три аморфные. При обычных условиях устойчива лишь кристаллическая, имеющая ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки $a = 4,5064 \text{ \AA}$, $\alpha = 57,1^\circ$ и наименьшими расстояниями между атомами $3,3892 \text{ \AA}$ и $2,8775 \text{ \AA}$. Существует также гексагональная модификация сурьмы с параметрами решетки $a = 4,307 \text{ \AA}$, $c = 11,27 \text{ \AA}$ ($c/a = 2,62$) [7]. Физическая природа их возникновения в настоящее время не известна. Высокочистые монокристаллы сурьмы

пластичны при температуре 293 K и хрупки при 233 K . В зависимости от технологии получения эти материалы характеризуются различными значениями физико-химических параметров.

Исследование особенностей химических связей и полиморфных модификаций сурьмы проводилось с использованием многофакторного подхода [4, 5, 8], а также с помощью математических моделей, позволяющих рассчитывать компоненты силовых матриц микроскопической теории кристаллических решеток путем решения обратной задачи теории упругости.

Теория химической связи сурьмы

Теория упругости [9] рассматривает кристалл как континуум с постоянной плотностью ρ в недеформированном равновесном состоянии. При этом состояние кристалла описывается векторным полем смещения $S(R, t)$, задающим в момент t смещение некоторой точки, имеющей в равновесии координату R . Деформацию континуума при этом определяет симметричный тензор деформации

$$\epsilon_{mn} = \frac{1}{2}(S_{m/n} + S_{n/m}), \quad (1)$$

где $S_{m/n} = \partial S_m / \partial x_n$ характеризует изменение x_n -компонент вектора смещения.

Напряжения и деформации, согласно [9], связываются тензором четвертого ранга

$$\sigma_{ik} = \sum_{m,n} C_{ik,mn} \epsilon_{mn}, \quad (2)$$

где σ_{ik} — тензор напряжений;

$C_{ik,mn}$ — тензор упругих постоянных.

Уравнение движения в рамках теории упругости

$$\rho \ddot{S}_i = \sum_{m,n} C_{ik,mn} S_{m/nk}, \quad (3)$$

при условии равенства сил инерции и сил, вызванных напряжениями, сравним с уравнением движения в рамках теории решетки [10]

$$M \ddot{S}_i^m = - \sum_{n,k} \Phi_{ik}^{mn} S_i^n, \quad (4)$$

где $\Phi_{ik}^{mn} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^m \partial x_k^n} \right|_{R=R_0}$ — сила, действующая на атом m в направлении i , когда атом n смещен на расстоя-

ние S в направлении k , в то время как все другие атомы находятся в состоянии равновесия ($R=R_0$).

Заменим в уравнении (4) S_i^n полем смещений $S_i(R, t)$ [10]:

$$S_i^n = S(An, t). \quad (5)$$

Затем, разлагая S_i^n в ряд возле точки $R=An$, где A — матрица, задающая положение ядра в решетке, а также вводя плотность $\rho=M/V_z$, где M — усредненная масса, а V_z — объем элементарной ячейки, получим

$$\rho \ddot{S}_i = \sum_{kmn} \tilde{C}_{ik, mn} S_{k/mn}, \quad (6)$$

где

$$\tilde{C}_{ik, mn} = -\frac{1}{2V_z} \sum_h \Phi_{ik}^h(Ah)_m (Ah)_n. \quad (7)$$

Здесь $\tilde{C}_{ik, mn}$ — тензор упругих постоянных, отражающий взаимосвязь между теорией упругости и теорией кристаллической решетки; Φ_{ik}^h — силовые матрицы для различных h направлений кристалла; A — матрица базисных векторов, задающая структуру элементарной ячейки и операции симметрии, оставляющие h инвариантным.

Для описания упругих свойств сурьмы использовалась модель пружинной связи, согласно которой колебания вдоль межатомных связей характеризуются коэффициентом упругости $f^{(\ell)}$, где ℓ принимает

значения, соответствующие неэквивалентным межатомным расстояниям элементарной ячейки. Результаты расчета межатомных расстояний для сурьмы гексагональной и ромбоэдрической симметрии приведены в **таблице**. В случае модели пружинной связи

величины $^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)}$ выражаются через $f^{(\ell)}$ следующим образом:

$$\|^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)}\| = f^{(\ell)} \|^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)}\|, \quad (8)$$

где $^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)} = \cos \varphi_{li}^h \cos \varphi_{lk}^h$ — произведение направляющих косинусов межатомных связей φ_l с осями координат x_i и x_k ($1 \leq i, k \leq 3$) элементарной ячейки.

Следует также отметить, что приведенные в таблице координаты атомов получены с учетом наименьших межатомных расстояний. При этом реальные структуры отличаются от идеальных (гексагональной и ромбоэдрической) наличием неэквивалентных расстояний между первыми и вторыми «соседями» (см. **рисунок**).

Исходя из полученных результатов были найдены соотношения, характеризующие взаимосвязь между силовыми матрицами и упругими постоянными для кристаллов сурьмы. Подставляя в (7) различные значения индексов i, k, m, n , допускаемые характеристиками группы симметрии кристалла, была получена система алгебраических уравнений, отражающих зависимость тензора упругих постоянных $\tilde{C}_{ik, mn}$ от коэффициента упругости $f^{(\ell)}$, как для гексагональной,

Параметры сурьмы

ℓ	Гексагональная модификация				Ромбоэдрическая модификация			
	$r_{\text{гекс}}^{(\ell)}, \text{ \AA}$	$f_{\text{гекс}}^{(\ell)}, \text{ Н/м}$	$\omega_{\text{гекс}}^{(\ell)} \cdot 10^{13}, \text{ с}^{-1}$	$T_{\text{гекс}}^{(\ell)}, \text{ К}$	$r_{\text{ромб}}^{(\ell)}, \text{ \AA}$	$f_{\text{ромб}}^{(\ell)}, \text{ Н/м}$	$\omega_{\text{ромб}}^{(\ell)} \cdot 10^{13}, \text{ с}^{-1}$	$T_{\text{ромб}}^{(\ell)}, \text{ К}$
1	2,8779	52	4,737	903	2,8775	55	4,872	928,735
2	3,38924	37,5	4,023	767	3,3892	39,645	4,136	790
3	3,8	29,8255	3,587	684	4,5064	22,406	3,11	597
4	3,92935	27,886	3,47	660	4,6958	20,74	3	576,4
5	4,307	23,2	3,164	603	5,637	14,33	2,49	474,66
6	5,18	16,046	2,63	501,35	6,4433	11	2,18	415,57
7	5,48	14,34	2,4875	474,24	7,9213	7,26	1,77	337,41
8	6,26	11	2,18	415,56	8,662	6,07	1,62	308,82
9	6,68	9,65	2,04	388,9	9,1884	5,4	1,53	291,66
10	—	—	—	—	9,7034	4,84	1,445	275,456
11	—	—	—	—	12,81	2,78	1,1	209,69

* $r_{\text{гекс}}^{(1)} = R_{01} = R_{02} = R_{03} = R_{1'2'} = R_{2'3'} = R_{1'3'}; r_{\text{гекс}}^{(2)} = R_{01''} = R_{02''} = R_{03''} = R_{1''2''} = R_{2''3''} = R_{1''3''}; r_{\text{гекс}}^{(3)} = R_{1'1} = R_{1'2} = R_{2'3} = R_{2'4} = R_{3'5} = R_{3'6}; r_{\text{гекс}}^{(4)} = R_{1''1} = R_{1''6} = R_{2''2} = R_{2''3} = R_{3''4} = R_{3''5}; r_{\text{гекс}}^{(5)} = R_{01} = R_{02} = R_{03} = R_{04} = R_{05} = R_{06}; r_{\text{гекс}}^{(6)} = R_{1'3} = R_{1'6} = R_{2'2} = R_{2'5} = R_{3'4} = R_{3'1}; r_{\text{гекс}}^{(7)} = R_{1'2} = R_{1'5} = R_{2'1} = R_{2'4} = R_{3'3} = R_{3'6}; r_{\text{гекс}}^{(8)} = R_{1'4} = R_{1'5} = R_{2'6} = R_{2'1} = R_{3'2} = R_{3'3}; r_{\text{гекс}}^{(9)} = R_{1'3} = R_{1'4} = R_{2'6} = R_{2'5} = R_{3'2} = R_{3'1}.$

** $r_{\text{ромб}}^{(1)} = R_{23} = R_{24} = R_{34}; r_{\text{ромб}}^{(2)} = R_{11'} = R_{12'} = R_{13'} = R_{14'} = R_{15'} = R_{16'}; r_{\text{ромб}}^{(3)} = R_{12} = R_{13} = R_{14}; r_{\text{ромб}}^{(4)} = R_{21'} = R_{22'} = R_{23'} = R_{33'} = R_{34'} = R_{35'} = R_{36'}; r_{\text{ромб}}^{(5)} = R_{23'} = R_{26'} = R_{32'} = R_{35'} = R_{41'} = R_{44'}; r_{\text{ромб}}^{(6)} = R_{24'} = R_{25'} = R_{31'} = R_{36'} = R_{42'} = R_{43'}; r_{\text{ромб}}^{(7)} = R_{15} = R_{16} = R_{17}; r_{\text{ромб}}^{(8)} = R_{52'} = R_{53'} = R_{64'} = R_{65'} = R_{71'} = R_{76'}; r_{\text{ромб}}^{(9)} = R_{51'} = R_{54'} = R_{63'} = R_{66'} = R_{72'} = R_{75'}; r_{\text{ромб}}^{(10)} = R_{56'} = R_{55'} = R_{61'} = R_{62'} = R_{73'} = R_{74'}; r_{\text{ромб}}^{(11)} = R_{18'}.$

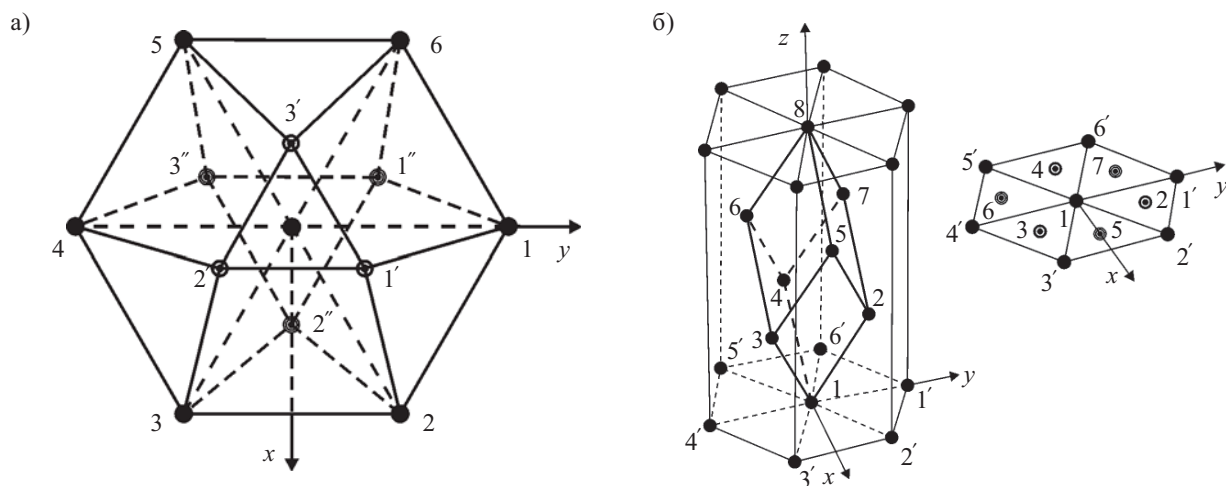


Схема реальной элементарной ячейки гексагональной (а) и ромбоэдрической (б) модификации сурьмы

так и для ромбоэдрической структуры сурьмы. При решении относительно $f^{(i)}$ полученной системы уравнений с учетом значений $\tilde{C}_{ik,mn}$ [11] были получены значения силовых постоянных, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям этих кристаллов (см. таблицу). В дальнейшем эти значения использовались для оценки энергетических параметров химических связей сурьмы — характеристических частот. Их расчет для гексагональной модификации сурьмы проводился согласно [8, 10] и сводился к расчету динамической матрицы D_{ij} и секулярных уравнений вида

$$|D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2| = 0, \quad (9)$$

$$\text{где } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{для } i = j; \\ 0 & \text{для } i \neq j. \end{cases}$$

В процессе решения секулярных уравнений девятого порядка для гексагональной модификации сурьмы (рис. 1) и одиннадцатого — для ромбоэдрической (рис. 2), были определены характеристические частоты колебаний атомов $\omega^{(i)}$ неэквивалентных химических связей в приближении первых и вторых «соседей». Результаты проведенных расчетов (см. таблицу) использовались для оценки характеристических температур $T^{(i)}$ неэквивалентных химических связей сурьмы. Пользуясь моделью колебаний решетки с единственной характеристической частотой ν_E , Линдемэнн получил уравнение, связывающее характеристическую частоту колебаний кристалла с температурой колебательного плавления $T_{\text{кол}}$, молярным объемом V_n и атомной массой M [12]:

$$T_{\text{кол}} = c \nu_E^2 V_n^{2/3} M, \quad (10)$$

где c — константа, определяемая температурой плавления вещества.

В нашем случае эта модель была обобщена для нескольких характеристических частот $\omega^{(i)}$, соответствующих неэквивалентным химическим связям сурьмы [13]. Это позволило определить «эффективные» характеристические температуры неэквивален-

тных химических связей $T_{\text{гекс}}^{(1)}$, $T_{\text{ромб}}^{(1)}$, численные значения которых также приведены в таблице.

Полученные результаты и их практическое применение

Анализ данных таблицы показывает, что в температурном интервале 200—1000 К рассматриваемые модификации сурьмы характеризуются наличием индивидуальных тонких структур химической связи, содержащих соответственно девять и одиннадцать составляющих. При этом, если для гексагональной модификации сурьмы значения температуры формирования первой составляющей химической связи $T_{\text{гекс}}^{(1)}$ и температуры плавления $T_{\text{пл}}$ совпадают ($T_{\text{пл}} = T_{\text{гекс}}^{(1)} = 903 \text{ K}$), то в случае ромбоэдрической модификации структуризация первой составляющей начинается при температуре $T_{\text{ромб}}^{(1)}$, превышающей температуру $T_{\text{пл}}$, т. е. ее образование происходит в жидкой фазе. Наличие этой специфической особенности ведет, с одной стороны, к изменению представления о современной «энергетической» технологии, основанной на изменении термодинамических состояний полупроводниковых материалов, с другой — обуславливает появление новых возможностей формирования необходимой полиморфной модификации, акцентируя внимание на требуемых параметрах создаваемых кристаллов.

Весьма перспективным технологическим аспектом найденной тонкой структуры химической связи сурьмы является возможность использования селективности ее составляющих для воздействия на нее при помощи явления резонанса [14]. Это приводит к появлению новых технологий создания материалов для элементов электронной техники, а также к возможности бесконтактной прецизионной коррекции их параметров. Такое воздействие на материал внешним источником лучистой энергии, частота которого совпадает с характеристической частотой выбранной химической связи этого материала, открывает реальную возможность создания как объемных кристаллов, так и различных микро-, нано- и пикоструктур с заданной симметрией и геометрией ее рас-

пределения при необходимом качестве составляющих химической связи.

Полученные результаты указывают на перспективность использования тонкой структурой химической связи для создания различных оптических, фотоэлектрических, термоэлектрических и многих других материалов электронной техники.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Хилсум К., Роуз-Инс А. Полупроводники типа $A^{III}B^V$. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. [Khilsum K., Rouz-Ins A. Moscow. Izd-vo inostr. lit. 1963]
2. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. — К.: Наукова думка, 1975. [Baranskii P. I., Klochkov V. P., Potykevich I. V. Kiev. Naukova dumka. 1975]
3. Ashcheulov A. A., Manik O. N., Marenkin S. F. Cadmium Antimonide: Chemical Bonding and Technology // Inorganic Materials. — 2003. — V. 39. Suppl. 2. — P. S59—S67.
4. Ащеулов А. А., Гуцул И. В., Маник О. Н. и др. Химическая связь в низкосимметричных кристаллах $CdSb$, $ZnSb$, $Cd_{1-x}Zn_xSb$ и особенности их технологии // Неорг. матер. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 649—655. [Ashcheulov A. A., Gutsul I. V., Manik O. N. i dr. // Neorg. mater. 2010. Vol. 46. N 6. P. 649]
5. Ащеулов А. А., Гуцул И. В., Маник О. Н., Маник Т. О. Математические модели формирования химической связи твердых растворов $CdSb-ZnSb$ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2009. — №. 6. — С. 56—59. [Ashcheulov A. A., Gutsul I. V., Manik O. N., Manik T. O. // Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. 2009. N 6. P. 56]
6. Пат. на корисну модель № 50923 Україна. Процес створення об'ємних мікро- та наноструктур на основі низькосиметричних кристалів напівпровідникових сполук групи $A^{III}B^V$ / А. А. Ащеулов, О. М. Маник, Т. О. Маник. — 25.06.2010. [Pat. na korisnu model' № 50923 Ukraine. / A. A. Ashcheulov, O. M. Manik, T. O. Manik. 25.06.10.]
7. Дриц Н. Е. Свойства элементов. — М.: Металлургия, 1985. [Drits N. E. Moscow. Metallurgiya. 1985]
8. Маник О. М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. — Чернівці: Прут, 1999. [Manik O. M. Bagatofaktornii pidkhid v teoretichnomu materialoznavstvi. Chernivtsi. Prut. 1999.]
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. — М.: Наука, 1965. [Landau L. D., Lifshits E. M. Moscow. Nauka. 1965]
10. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. — М.-Л.: Госиздат, 1963. [Leibfrid G. M.-L. Gosizdat. 1963]
11. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. — К.: Наукова думка, 1982. [Frantsevich I. N., Voronov F. F., Bakuta S. A. Kiev. Naukova dumka. 1982]
12. Уббеллоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Металлургия, 1982. [Ubbelode A. R. Moscow. Metallurgiya. 1982]
13. Ashcheulov A. A., Manyk O. N., Manyk T. O. et al. Chemical Bonding in Cadmium // Inorganic Materials. — 2011. — V. 47, suppl. 9. — P. 952—956.
14. Пат. на корисну модель № 60530 Україна. Процес корекції характеристик напівпровідникових матеріалів / А. А. Ащеулов, О. М. Маник. — 25.06.11. [Ashcheulov A. A. // Pat. 60530 Ukraine. 25.06.2011]

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ



Ащеулов А. А., Горобец Н. В., Добровольский Ю. Г., Романюк И. С. Термоэлектрические модули Пельтье на основе кристаллов твердых растворов $Bi-Te-Se-Sb$. — Черновцы: Прут, 2011.

Описаны результаты экспериментальных исследований, посвященные разработке оригинального технологического метода получения кристаллов твердых растворов $Bi-Te-Se-Sb$, на основе которых созданы термоэлектрические модули Пельтье повышенной надежности с улучшенными параметрами и уменьшенной себестоимостью. Большое внимание уделено исследованию этих ТЭМ, что привело к появлению ряда новых результатов, интересных как с научной, так и с практической точки зрения.

Для научных и инженерно-технических работников в области термоэлектричества и физики полупроводников, а также преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов соответствующих специальностей вузов.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ



Рощин В. М., Силибин М. В. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники. Часть 2. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010 г. — 184 с.

Учебное пособие посвящено технологии получения основных компонентов микро-, опто- и наноэлектроники: металлов, легирующих элементов, диэлектрических материалов, углеродных материалов, металлоорганических соединений и вспомогательных материалов.

Для студентов, обучающихся по направлению "Электроника и микроэлектроника". Полезно также специалистам, работающим в соответствующей области.

