

Маник О. М. канд. фіз.-мат. наук,^{1,2}
Маник Т. О. канд. фіз.-мат. наук,^{1,2}
Білінський-Слотило В. Р. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

МОДЕЛІ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ Bi_2Te_3

Розроблено комплексний підхід для розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у низькосиметричних кристалах телуридів вісмуту. На основі квантовомеханічного й квантостатистичного підходів проведені розрахунки енергії Фермі, ефективних зарядів, ефективних радіусів, а також перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО). Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів одержання нових матеріалів на основі телуридів вісмуту, що володіють високою чутливістю, стабільністю та ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термоперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 11, Рис. 3, Табл. 1.

Ключові слова: хімічний зв'язок, силові й енергетичні характеристики, енергія Фермі, ефективні заряди, ефективні радіуси, енергія дисоціації, нееквівалентні гібридні орбіталі.

Вступ

Телурид вісмуту серед термоелектричних матеріалів вважається найбільш вивченим.

У нього високі термоелектричні параметри; шляхом легування його можна одержати як *n*-, так і *p*-типу провідності. Окрім того, телурид вісмуту найпростіше приготувати у вигляді достатньо досконалих монокристалів. Однак, незважаючи на багаторічне вивчення його фізико-хімічних властивостей низка істотних питань до кінця не з'ясована. Відкритими залишаються питання хімічного зв'язку, а теоретичне осмислення численних емпіричних залежностей пов'язане з переглядом системи усталених поглядів на проблему міжатомної взаємодії, тобто з появою якісно нових, нестандартних уявлень, які не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а найчастіше заперечують деякі з них [1].

У зв'язку із цим прогнозування фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі вісмуту й телуру шляхом теоретичного аналізу їх електронної будови є актуальним завданням термоелектричного матеріалознавства.

Необхідність проведення комплексних досліджень викликана тим, що різні феноменологічні підходи ґрунтуються на пристосуванні певної інтерпретаційної моделі до результатів експериментальних досліджень і не дозволяють поєднати численні емпіричні

залежності з метою пошуку технологічних режимів одержання матеріалів із прогнозованими властивостями.

Тому в даній роботі було поставлено завдання: на основі квантовомеханічного й квантостатистичного підходів розробити комплексний метод розрахунку параметрів електронної будови досліджуваних матеріалів з метою подальшого застосування отриманих результатів при розв'язанні технологічних завдань.

Квантостатистичні моделі електронної будови Bi і Te

Для розв'язання поставленої задачі необхідно в першу чергу встановити взаємозв'язок енергетичних параметрів вихідних компонентів (вісмуту й телуру) з енергією утворення (руйнування) хімічних зв'язків у кристалах телуридів вісмуту. Для цього в наближенні моделі електронного газу в металі необхідно було знайти максимальну енергію E_F електрона, коли розглянутий електронний газ перебуває в основному стані.

В основу цієї моделі покладено дві ідеї: одна запозичена із квантової механіки, інша – з квантової статистики.

Ми почнемо із квантовомеханічної частини нашої задачі. Відомо, що значення енергії електронів у зразку металу, що має форму куба, об'єм якого рівний L^3 , у відповідності зі стандартними вихідними положеннями квантової механіки визначаються формулою [2]:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (1)$$

де n_1, n_2, n_3 , – натуральні числа.

Оскільки в розглянутому зразку металу ми повинні розподілити дуже велику кількість електронів, необхідно скористатися методами квантової статистики. Позначимо через n відстань від початку координат до розглянутої точки, тоді

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n^2, \quad (2)$$

і можна написати, що число точок першого октанта з цілочисельними координатами, які вміщуються між сферами, радіуса n та $n+dn$, дорівнює:

$$\frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{\pi}{2} n^2 dn. \quad (3)$$

«Вміщуючи» у кожному із цих точок по два електрони із протилежною орієнтацією спинів (внаслідок принципу Паулі), одержуємо, що між n та $n+dn$ є $\pi n^2 dn$ електронів. Враховуючи, що енергія (1) залежить тільки від n можна записати:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad dE = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n dn. \quad (4)$$

Число електронів, енергії яких знаходяться між значеннями E та $E+dE$, знаходимо по формулі:

$$dN = \pi n^2 dn = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE. \quad (5)$$

Максимальна енергія електрона, коли електронний газ перебуває в основному стані, визначається повним числом електронів N :

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE. \quad (6)$$

Якщо ввести щільність станів на одиницю об'єму

$$W = \frac{N}{L^3} \quad (7)$$

то одержимо формули, у які не входить об'єм розглянутого металу:

$$W = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

або

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 W)^{2/3} \quad (9)$$

Оскільки $W = \rho / m$, де m – маса атома розглянутого металу, то формула (8) дає чисельні значення максимальної енергії електрона, яку називають енергією Фермі електронного газу.

За допомогою (8) були розраховані енергії Фермі вісмуту й телуру,

$$E_F^{Bi} = 2.71241 \text{ eV}, \quad (10)$$

$$E_F^{Te} = 3.47835 \text{ eV}, \quad (11)$$

які надалі використовувалися при розгляді процесів формування хімічних зв'язків у кристалах телуридів вісмуту, аналізу діаграм стану, фазових переходів і поліморфних перетворень.

Квантово-хімічні моделі електронної будови Bi_2Te_3

Дана робота є продовженням початих у праці [3] досліджень квантово-хімічних моделей і застосування їх до розв'язку задач, пов'язаних з формуванням міжатомної взаємодії в кристалах $A^V B^{VI}$. Згідно [4], найбільш корисними при пошуках розв'язку задачі про зв'язок ефективних радіусів R_u із числом електронів n на орбіталах атомів виявилися залежності $tg\alpha = \Delta \lg r_u / \Delta n$. Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей логарифма R_u від n виключає можливість довільної зміни величин, що співставляються. Добре узгодження комплексу експериментальних даних дає система рівнянь [4]:

$$\lg R_{uA}^x = \lg R_{uA}^0 - xtg\alpha_A, \quad (12)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + xtg\alpha_B, \quad (13)$$

$$\alpha_1 = R_{uA}^x + R_{uB}^{-x} \quad (14)$$

де $R_{uA(B)}^0$ – радіус атома в незбудженому стані, а x – валентність. Систему рівнянь (12 – 14) записано у припущенні, що абсолютні значення зарядів взаємодіючих атомів рівні. При цьому складний процес перебудови електронних оболонок взаємодіючих атомів зводиться до передачі електронів з орбіталей одного на орбіталі іншого. Тому необхідні додаткові критерії, що дозволяють кристалохімічну систему рівнянь (12 – 14) перекласти на мову квантової хімії. Згідно [3] для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних відстаней від ефективних зарядів: $d_1 = f(z_{ef})$. Зміна значень z_{ef} атомів повинна здійснюватися так, щоб забезпечувалася рівність щільностей станів на межах відповідних іонів; видалення електронів ($+\Delta q$) або їх локалізація ($-\Delta q$) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які мала дана пара атомів при $d_1 = d_{min}$: $z_{efA(B)} = z_{minA(B)} + \Delta q/2$.

При такому підході система (12 – 14) набуває вигляду:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (15)$$

$$\lg R_{uA}^{zA} = \lg R_{uA}^0 - \left(z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_A \quad (16)$$

$$\lg R_{uB}^{zB} = \lg R_{uB}^0 - \left(z_{\min B} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_B \quad (17)$$

Слід зазначити, що функція $d_1 = f(z_{ef})$ у наближенні ($x_a = -x_b$) коректна лише за $d_1 = d_{\min}$, але цього досить щоб система (15 – 17) мала розв'язок за відомого d_1 . На цьому ґрунтується використання нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) для опису міжатомної взаємодії у даній праці.

Квантовомеханічні моделі міжатомної взаємодії та енергії дисоціації НГО

Виведення напівемпіричних залежностей, які можна використовувати для обчислення енергій зв'язків між однорідними атомами в розмірних молекулярних і кристалічних угрупованнях є однією з важливих задач теорії матеріалознавства. Використання НГО для вивчення взаємодії в сполуках, що відрізняються за стехіометрією, структурою, типом хімічного зв'язку та фізико-хімічними властивостями, дозволяє перейти до розв'язання завдань прогнозування в матеріалознавстві. З врахуванням наведених вище зауважень у даній роботі стало можливим описати залежність енергії зв'язку НГО від міжатомних віддалей і електронних конфігурацій взаємодіючих атомів одним загальним виразом:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{C_1(R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B)} \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{uA}^{(i)} R_{uB}^{(i)}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (18)$$

де R_{uA}^0 , d_i , $\operatorname{tg} \alpha_{A,B}$ – коефіцієнти рівнянь (12 – 14); C_1 – коефіцієнт, що відбиває взаємозв'язок розмірних та енергетичних характеристик і має розмірність енергії (еВ); C_2 – відбиває тип кристалічної структури та кількісний взаємозв'язок між коефіцієнтами $\operatorname{tg} \alpha_{Bi}$, $\operatorname{tg} \alpha_{Te}$ та величинами (R_{uBi}/R_{uTe}). На відміну від робіт [3] і [4] у даній роботі побудова формули (18) виконана з врахуванням того, що числа подібності повинні бути безрозмірними величинами. Тому коефіцієнт C_2 у формулі (18) є безрозмірною величиною й при розв'язку самоузгодженої варіаційної задачі у першому наближенні вибирається рівним одиниці.

Ефективні заряди й ефективні радіуси атомів нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах Bi_2Te_3

Питання хімічного зв'язку Bi_2Te_3 досить широко дискутувалися в літературі [1]. Але незважаючи на це дотепер його характер не можна вважати остаточно встановленим.

Кристалографічні дані про сполуку Bi_2Te_3 уперше були опубліковані Ланге [5]. Він описував структуру Bi_2Te_3 як ромбоєдричну із просторовою групою D_{3d}^{53} (R_{3m}) і параметрами $a_r = 10,43 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 24^\circ 08'$.

Більш точні вимірювання на добре відпалених порошках стехіометричного складу наведені у праці [6]. При цьому слід зазначити працю [7], де було показано, що в невідпалених порошках інтенсивність ряду рефлексів послаблюється, причому деякі з них навіть пропадають. Для одержання надійних даних необхідний відпал при $T \approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Слід також звернути увагу на діаграму стану $Bi-Te$ [8]. Це типова діаграма систем, що утворюють хімічну сполуку. Лінії ліквідусу й солідусу перетинаються в точці максимуму (конгруентна точка, у якій склади розплаву й твердої фази збігаються). Діаграми цього типу мають дві особливості, що мають важливе значення для технології.

Одна з них полягає в тому, що в хімічній сполуці можуть розчинятися вихідні компоненти, а іншою особливістю розглянутих діаграм є зсув максимуму нижче ліквідусу відносно стехіометричної сполуки. У цьому випадку при кристалізації стехіометричного розплаву тверда фаза збагачується компонентом, в бік якого зміщується максимум. Тверду фазу стехіометричної сполуки можна одержати кристалізацією в рівноважних умовах розплаву з надлишком іншого компоненту або ж швидким охолодженням стехіометричного розплаву з наступним гомогенізуючим відпалом.

Як пояснити той факт, що в хімічній сполуці можуть розчинятися вихідні компоненти і яка роль відпалу в технологічних процесах з позицій наявних відомостей про хімічний зв'язок?

Згідно наявних відомостей [1] структуру Bi_2Te_3 можна уявити у вигляді набору складних шарів – квінтетів, перпендикулярних до осі симетрії третього порядку. Через наявність шаруватої структури Bi_2Te_3 легко сколюється по площинах (0001) у гексагональній комірці. Атоми Te у ґратці Bi_2Te_3 мають дві суттєво різні позиції $Te^{(1)}$ і $Te^{(2)}$. Bi , відповідно має три сусіди $Te^{(2)}$ і три $Te^{(1)}$. Довжини зв'язків між ними наведені в таблиці.

На жаль, дотепер немає яких-небудь експериментальних даних щодо розподілу електронів по зв'язках усередині квінтету.

Для розв'язання поставленої задачі необхідно було спочатку визначити максимальну енергію електронного газу в основному стані (енергію Фермі) та провести порівняння її з енергією теплового руху ($kT = 0.048$ еВ при 500 К). Тому теплове збудження може лише незначно змінити розподіл електронів по енергіях.

Таблиця

Ефективні заряди, ефективні радіуси й енергії
 дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей у кристалах Bi_2Te_3

$R_u, \Delta q, D_j$ \ φ_j	$\varphi_1 (Te_1-te_2)$	$\varphi_2 (Bi-Bi)$	$\varphi_3 (Bi-Te_1)$	$\varphi_4 (Bi-Te_2)$	$\varphi_5 (Bi-Bi)$	$\varphi_6 (Te_1-te_1)$
$d_j^{експ} (\text{Å})$	–	–	3.12	3.22	–	3.57
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.88	3.1	3.12	3.22	3.5	3.57
$R_U^{Bi} (\text{Å})$	–	1.55	1.847	1.906	1.75	–
$R_U^{Te} (\text{Å})$	1.439	–	1.273	1.314	–	1.785
R_U^{Bi} / R_U^{Te}	–	–	1.4509	1.4505	–	–
Δq зв'язку φ_j	0.49	0.32	0.2	0.05	-0.45	-0.625
D_j (еВ)	2.393	2.577	2.27	2.198	2.283	1.929

У той же час воно може суттєво вплинути на форму руху окремих НГО: з підвищенням температури відбувається збільшення амплітуди коливань атомів уздовж НГО, а це у свою чергу приводить до появи прецесійно-оберткового руху окремих НГО як цілого й призводить як до поліморфних перетворень так і до фазових переходів.

У зв'язку із цим наступним етапом досліджень у даній роботі були розрахунки міжатомних відстаней в Bi_2Te_3 для найближчих сусідів. Використовуючи методику розроблену в [9–10] і застосовану в роботі [11] у даній роботі були проведені розрахунки міжатомних відстаней $d^{(1)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$, $d^{(2)}(Bi - Bi)$, $d^{(3)}(Bi - Te^{(1)})$, $d^{(4)}(Bi - Te^{(2)})$, $d^{(5)}(Bi - Bi)$, $d^{(6)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$.

Результати розрахунків також наведені в таблиці (поряд з експериментальними даними [1]).

Для встановлення залежності ефективних зарядів від міжатомних відстаней необхідно було записати систему рівнянь (15–17) для кожної НГО, а потім шляхом розв'язання зворотної задачі по вже відомих міжатомних відстанях $d_i (1 \leq i \leq 6)$ знаходити R_{UBi} , R_{UTE} , Δq .

Результати розрахунків наведені в таблиці. Необхідні для складання систем рівнянь (15–17) R_x , $\text{tg}\alpha_{Bi}$ і $\text{tg}\alpha_{Te}$ були знайдені за методикою [4]. У результаті проведених розрахунків були отримані чисельні значення: $R_{Bi}^o = 1.63\text{\AA}$; $R_{Te}^o = 1.57\text{\AA}$; $\text{tg}\alpha_{Bi} = 0.068$; $\text{tg}\alpha_{Te} = 0.076$.

З метою коректного використання формалізму методу НГО в чисельних розрахунках у даній роботі була побудована діаграма $d_i = f(x)$. На рис. 1 наведено залежність міжатомних відстаней d_i зв'язків $\phi_i(Bi_x-Te_x)$ (в ангстремах) від ефективних зарядів x у діапазоні $-4 \leq x \leq 4$. Як випливає з наведених результатів, мінімум на цій залежності реалізується за $d_{\min} = 3.2\text{\AA}$, що перевищує реальні міжатомні відстані d_1 ; d_2 ; d_3 , наведені в таблиці. Усе це призвело до необхідності провести перерахунок ефективних зарядів Δq для кожного зв'язку.

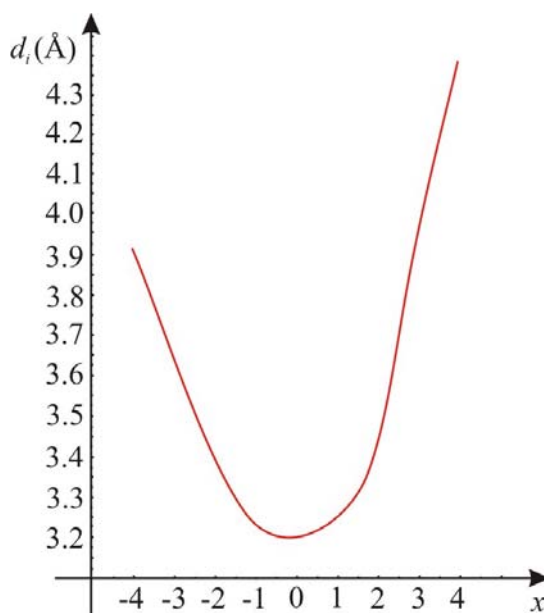


Рис. 1. Залежність міжатомних відстаней d_i від ефективних зарядів x $Bi-Te$ зв'язки $\phi_i(Bi_x-Te_x)$

Далі з урахуванням вищевказаних зауважень були розраховані R_U^{Bi} , R_U^{Te} і Δq для нееквівалентних гібридних орбіталей $1 \leq i \leq 6$.

У такий спосіб внаслідок врахування квантово-механічної й квантово-статичної інтерпретації емпіричного матеріалу в єдиному кількісному методі розрахунків параметрів електронної будови в даній роботі стало можливим описати залежність енергій зв'язку НГО від довжин та електронних конфігурацій атомів Bi_2Te_3 одним загальним виразом. У результаті проведених розрахунків, згідно (18) були отримані чисельні значення енергії зв'язків НГО в кристалах Bi_2Te_3 .

Результати розрахунків ефективних радіусів R_U^{Bi} , R_U^{Te} , перерозподілу електронної щільності Δq_i , енергії дисоціації d_i наведені в таблиці. З метою розширення можливостей застосування формули (18) для розв'язання задач поліморфних перетворень, фазових переходів, умов термічної обробки одержуваних матеріалів у даній роботі наведено залежності енергій дисоціації від атомних енергетичних характеристик (відображених у коефіцієнті C_1) рис. 2 і параметрів чисел подібності (відображених у коефіцієнті C_2) рис. 3.

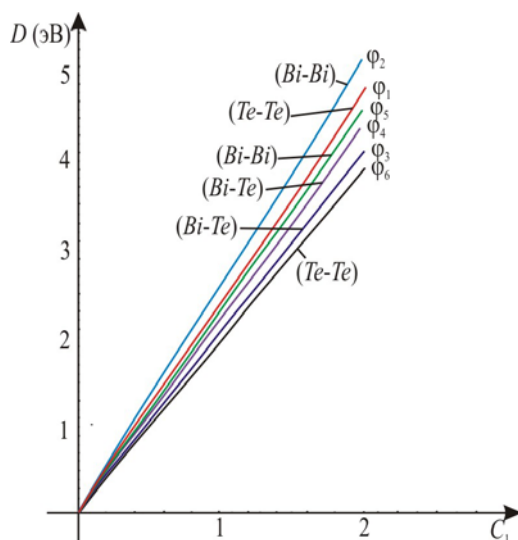


Рис. 2. Залежність енергії дисоціації НГО від атомних енергетичних характеристик C_1

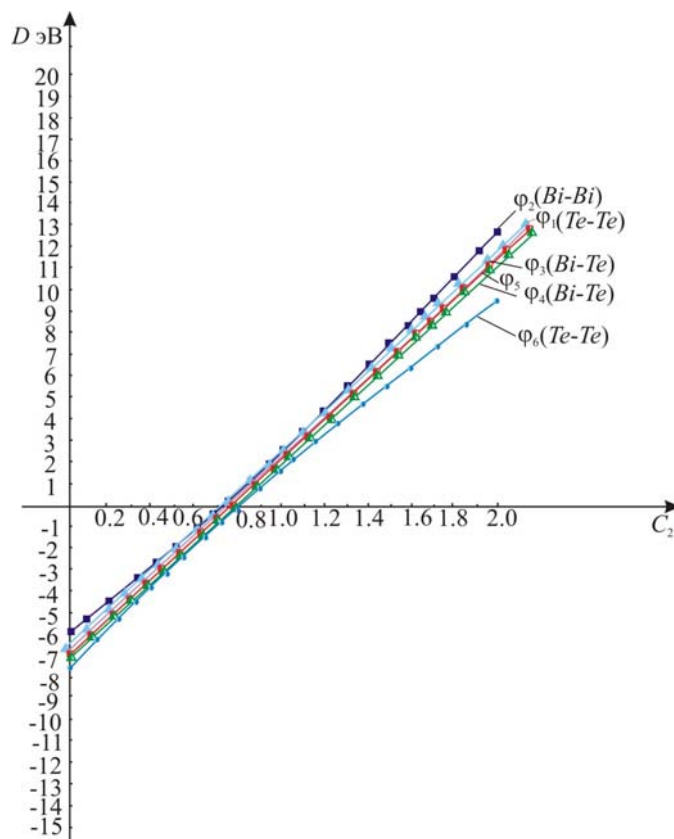


Рис. 3. Залежність енергії дисоціації НГО від параметрів чисел подібності C_2

Аналіз цих залежностей дозволяє встановити взаємозв'язок фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу з вибором вихідних компонентів і технологічних прийомів синтезу нових термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів показав, що приведені в роботі залежності можуть бути використані не лише для розрахунків енергії зв'язку окремих НГО в кристалах Bi_2Te_3 , але й для розробки технологічних режимів отримання нових матеріалів системи $Bi-Te$ з прогнозованим набором властивостей. Отримані в роботі результати узгоджуються з приведеними в [1] результатами досліджень діаграм стану стабільної та метастабільної рівноваги, уточнюють можливості фазових переходів та поліморфних перетворень при формуванні фізико-хімічних властивостей отримуваних матеріалів.

Висновки

1. На основі комплексного підходу розроблено методику застосування формалізму нееквівалентних гібридних орбіталей для розрахунків міжатомної взаємодії в кристалах Bi_2Te_3 .
2. Проведені розрахунки перерозподілу електронної щільності на НГО, що супроводжується відходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто вона стає донорною ($+Δq$) або акцепторною ($-Δq$).
3. З врахуванням квантовомеханічної та квантостатистичної інтерпретації емпіричного матеріалу розроблена методика й проведені розрахунки енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах Bi_2Te_3 .
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з особливостями діаграми станів $Bi-Te$ і можуть бути використані при розробці технологічних режимів синтезу нових матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

Література

1. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. 1972. – 320 с. – (М. «Наука»).
2. Флюгге З. Задачи по квантовой механике / З. Флюгге., 1974. – 317 с. – (т.2).
3. Маник О. Н. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонид кадмия. / О. Н. Маник, Т. О. Маник, В. Р. Билинский-Слотыло. // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С. 63–71.
4. Приходько Э. В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения / Э. В. Приходько. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1991. – №2 – С. 1–4.
5. Lange P. W. Naturwiss / P. Lange., 1939. – 133 с. – (27).
6. M.H. Francombe. Brit. J. Appl. Phys. 9, 415 (1958).
7. R. Sato, J. Phys. Soc. (Japan) 18, 1344 (1963).
8. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина ЖНХ 3, 659 (1958).
9. Молекулярная модель и химическая связь теллура. / А. А.Ашеулов, О. Н. Маник, Т. О. Маник, В. Р. Билинский-Слотыло. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – №5-6 – С. 46–50. – (т.89)

10. Особливості хімічного зв'язку телуру / А. А.Ащеулов, О. Н. Маник, Т. О. Маник, Т. О. Білінський-Слотило. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – №2 – С. 389–394. – (т.12)
11. А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило. Процес отримання монокристалів телуру. // Пат. 60529 Україна, МПК СЗОВ 11/00, СЗОВ 29/30; заявник і власник патенту ЧНУ. – №4201013451; заяв. 12.11.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.

Надійшла до редакції 19.07.2017

Маник О. Н. канд. физ.-мат. наук,
Маник Т. О. канд. физ.-мат. наук,
Билинский-Слотыло В. Р. канд. физ.-мат. наук

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

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

МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ Bi_2Te_3

Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллах теллуридов висмута. На основе квантовомеханического и квантостатистического подходов проведены расчеты энергии Ферми, эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО). Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе теллуридов висмута, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 11, Рис. 3, Табл. 1

Ключевые слова: химическая связь, силовые и энергетические характеристики, энергия Ферми, эффективный заряд, эффективные радиусы, энергия диссоциации, неэквивалентные гибридные орбитали.

О.М. Manik, Candidate Phys.-math. Sciences
Т.О. Manyk, Candidate Phys.-math. Sciences
V.R. Bilinsky-Slotylo, Candidate Phys.-math. Sciences

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com

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

MODELS OF CHEMICAL BONDING IN Bi_2Te_3

A complex approach has been developed for calculating the electronic structure parameters of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry bismuth telluride crystals. 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) are performed. The obtained results can be used in the development of technological modes for the production of new materials based on bismuth tellurides, which have high sensitivity, stability, and characteristics identity, especially necessary for thermal converters of metrological application. Bibl. 11, Fig. 3, Table 1.

Key words: chemical bond, force and energy characteristics, Fermi energy, effective charges, effective radii, dissociation energy, nonequivalent hybrid orbitals.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov V.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Z.Flugge (1974). *Zadachi po kvantovoi mekhanike, T.2* [Problems on quantum mechanics Vol.2]. Moscow: Mir.
3. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Osobennosti elektronnoy stroeniya gibridnykh orbitalei i mezhatomnogo vzaimodeystviya v kristallakh antimonida kadmiya [Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 5, 63 – 71 [in Russian].
4. Prikhodko E.V. (1991). O vzaimosvyazi termodinamicheskikh kharakteristik ionov s parametrami ikh elektronnoy stroeniya [On the relationship between thermodynamic properties of ions and parameters of their electronic structure]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya – Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2, 1–4 [in Russian].
5. Lange P.W. (1939) *Naturwiss.*, 27, 133.
6. Francombe M.H. (1958). *Brit. J. Appl. Phys.*, 9, 415.
7. Sato R. (1963). *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1344.
8. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F. (1958). *Zhurnal neorganicheskoi khimii - Russian J. of Inorganic Chemistry*, 3, 659 [in Russian].
9. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2010). Molekuliarnaya model i khimicheskaya svyaz tellura [Molecular model and chemical bond of tellurium]. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50 [in Russian].
10. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2011). Osoblyvosti khimichnogo zvyazku teluru [Peculiarities of chemical bonding in tellurium]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 12(2), 389 – 394 [in Ukrainian].
11. Patent of UA 60529. Process of preparation of tellurium single crystals. A.A.Ashcheulov, O.N.Manik, T.O.Manik, V.R.Bilinsky-Slotylo.

Submitted 19.07.17