

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

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ УПОРЯДКОВАНИХ СПЛАВІВ АНТИМОНІДІВ КАДМІЮ

Розроблено комплексний підхід для розрахунків конфігураційної енергії упорядкованих сплавів антимонідів кадмію. На основі термодинамічного та статистичного підходів з позицій хімічного зв'язку проведено розрахунки залежності вільної енергії від ступеня далекого порядку з урахуванням молекулярних структур розплавів антимонідів кадмію. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі антимонідів кадмію, що володіють високою чутливістю, стабільністю і ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 16, Рис. 3.

Ключові слова: теорія упорядкованих сплавів, хімічний зв'язок, молекулярні моделі, фазові переходи, поліморфні перетворення, конфігураційна енергія упорядкованих сплавів, діаграми станів.

Вступ

Антимонід кадмію є одним з перспективних термоелектричних матеріалів [1]. Залежно від режиму термообробки і способу охолодження сплави кадмію з сурмою можуть кристалізуватися у відповідності зі стабільною і метастабільною діаграмами станів [2].

Стабільною сполукою кадмію з сурмою є $CdSb$, який плавиться конгруентно за $456\text{ }^{\circ}\text{C}$, і утворює дві евтектики: $CdSb + Cd$ (за $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, склад 7 ат.% сурми) і $CdSb + Sb$ ($T_{nl} = 445\text{ }^{\circ}\text{C}$, склад 57 ат.% сурми).

Метастабільна кристалізація сплавів в залежності від швидкості охолодження і температури розплаву може приходити по-різному. Так вдалося спостерігати кристалізацію сполуки Cd_4Sb_3 ($T_{nl} = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$) в інтервалі складів 8-70 мас.% сурми, якщо розплави гартували від температури $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cd_3Sb_2 утворюється при загартуванні від $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплавів, що містять 35-41.9 ат.% сурми, і плавиться при $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ за перитектичною реакцією $Cd_3Sb_2 = Cd_4Sb_3 + \text{розплав}$.

Термічні ефекти за $325\text{-}375\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сплавах, що містять 20-47 ат.% сурми, пояснюються реакцією $3Cd_3Sb_2 \rightarrow 2Cd_4Sb_3 + Cd$. Ефекти при $200\text{-}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ на термограмах сплавів з області 20-70 ат.% сурми відповідають реакції $Cd_4Sb_3 \rightarrow 3CdSb + Cd$.

Детальний огляд діаграм стану, фазових переходів, термодинамічних властивостей антимонідів кадмію наведено у праці [2]. Слід відзначити, що в основному це результати експериментальних досліджень. Що стосується теоретичних досліджень упорядкованих сплавів CdSb, то вони поки що відсутні з-за того, що в рамках спрощених моделей, які застосовуються в даний час, не уявляється можливим відобразити специфічні особливості антимонідів кадмію, а послідовної статистико-термодинамічної теорії опису впливу структури на фізико-хімічні властивості одержуваних матеріалів поки немає.

У зв'язку з цим в даній роботі було поставлено задачу: розробити теоретичні моделі упорядкованих сплавів, які дозволяють узагальнити можливості вже існуючих моделей шляхом об'єднання статистичного і термодинамічного підходів з урахуванням хімічного зв'язку.

Для вирішення поставленого завдання необхідно було узагальнити методи розрахунків, розроблені у рамках термодинамічної та статичної теорії упорядкування атомів в сплавах [3], квазіхімічного підходу [4] за допомогою молекулярних структур ближнього порядку [5] і розв'язання оберненої задачі статистичної теорії майже повністю впорядкованих сплавів і провести апробацію розроблюваного статистично-термодинамічного опису розплавів низькосиметричних кристалів на прикладі антимонідів кадмію.

Теоретичні моделі упорядкування атомів в сплавах

Як показали численні експериментальні дослідження, результати яких наведені в [6], порядок в розташуванні атомів в сплавах впливає на різні їх властивості. В упорядкованому стані можуть перебувати не лише сплави, що володіють металевими властивостями, але також сплави або сполуки, що є напівпровідниками. У ряді сплавів стехіометричного складу за достатньо низьких температур реалізується такий розподіл атомів, коли атоми кожного сорту займають у ґратці кристала лише вузли певного типу. Такий сплав називається цілком упорядкованим. При підвищенні температури спостерігається перехід частини атомів зі «своїх» вузлів на «чужі», такий сплав називається частково упорядкованим. З ростом температури концентрація атомів даного сорту на «чужих» вузлах зростає, а на «своїх» вузлах зменшуються, і концентрації атомів на вузлах різних типів стають однаковими: такий сплав називається неупорядкованим. Температура, за якої відбувається такий перехід, називається температурою фазового переходу.

Фазові переходи порядок-безлад мають місце не лише в сплавах стехіометричного складу, але і в сплавах з іншими складами. При цьому температура упорядкування залежить від складу сплаву.

На відміну від випадку чистого металу з ідеальною кристалічною ґраткою, сплав не володіє трансляційною симетрією. Однак цю симетрію мають ймовірності заміщення вузлів різного типу різними атомами. Зазначена симетрія змінюється при переході порядок-безлад. При цьому можливі два випадки. У першому випадку ймовірності заміщення вузлів в точці переходу змінюються стрибком і має місце фазовий перехід першого роду. У другому випадку ці ймовірності змінюються неперервно, що характерне для фазового переходу другого роду.

Впорядкування атомів у кристалічній ґратці сплаву може бути охарактеризоване тим, наскільки повно вузли різного типу (що утворюють підґратки) зайняті атомами різних сортів. При цьому впорядкування розглядається по відношенню до вузлів ґратки. Ступінь упорядкування в цьому випадку визначається розподілом атомів у всьому кристалі і називається ступенем далекого порядку. Кількісно він може бути введений так [3]: розглядають

бінарний сплав який складається з N_A атомів A і N_B , атомів B , в якому кристалічна гратка, яка містить $N^{(1)}$ вузлів першого типу, законних для атомів A , і $N^{(2)}$ вузлів другого типу, законних для атомів B . Позначимо через $\nu = N^{(1)}/N$ відносну концентрацію вузлів першого сорту, а через $C_A = N_A/N$ відносну концентрацію атомів першого сорту (яка може і не дорівнювати ν). Далі, через $N_A^{(1)}$, $N_A^{(2)}$, $N_B^{(1)}$, $N_B^{(2)}$ позначимо числа атомів A і B на вузлах першого і другого типу, а через

$$P_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N}, \quad P_A^{(2)} = \frac{N_A^{(2)}}{N^{(2)}}, \quad P_B^{(1)} = \frac{N_B^{(1)}}{N^{(1)}}, \quad P_B^{(2)} = \frac{N_B^{(2)}}{N^{(2)}} \quad (1)$$

ймовірності заміщення вузлів першого і другого типу атомами A і B . При цьому

$$\left. \begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} &= N_A, & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} &= N_B \\ N_A + N_B &= N^{(1)} + N^{(2)} = N, \\ N_A^{(1)} + N_B^{(1)} &= N^{(1)}, & N_A^{(2)} + N_B^{(2)} &= N^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

отже,

$$\left. \begin{aligned} P_A^{(1)} + P_B^{(1)} &= 1, & P_A^{(2)} + P_B^{(2)} &= 1, \\ \nu P_A^{(1)} + (1-\nu)P_A^{(2)} &= C_A \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ступінь далекого порядку η визначає за формулою

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - \nu} \quad (4)$$

Завдання η і C_A визначає всі ймовірності (1). З (3) і (4) випливає:

$$\left. \begin{aligned} P_A^{(1)} &= C_A + (1-\nu)\eta, & P_B^{(1)} &= 1 - C_A - (1-\nu)\eta, \\ P_A^{(2)} &= C_A - \nu\eta, & P_B^{(2)} &= 1 - C_A + \nu\eta, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

де ν визначається структурою кристалічної гратки.

Ступінь далекого порядку η , введений формулою (4), пропорційний відхиленню ймовірності $P_A^{(1)}$, від її значення C_A у неупорядкованому сплаві. Тому в неупорядкованих сплавах (будь-якого складу) $\eta = 0$, а в упорядкованих сплавах ця величина буде приймати тим більші значення, чим «кращий» кристал і для цілком упорядкованого сплаву (стехіометричного складу) $\eta = 1$.

Стан упорядкування може бути також охарактеризований тим, яка кількість атомів різного сорту оточує (в середньому по кристалі) атом даного сорту. У цьому випадку говорять про ступінь ближнього порядку, який може бути визначений різними способами. Наприклад, для сплавів в яких вузли першого типу завжди оточені вузлами другого типу і навпаки, ступінь ближнього порядку σ може бути визначений в такий спосіб:

$$\sigma = \frac{2N_{AB} - N^*}{N^*}, \quad (6)$$

де N_{AB} - число пар сусідніх атомів A і B , а N^* - загальне число пар сусідніх атомів. При цьому ступінь ближнього порядку змінюється в межах від одиниці (за повного впорядкування, коли $N_{AB} = N^*$) до нуля (при повністю хаотичному розподілі, коли $N_{AB} = N^*/2$).

У загальному випадку ближній порядок може бути охарактеризований іншими параметрами (наприклад, параметрами кореляції для різних координаційних сфер). В якості таких параметрів для бінарного сплаву А-В можна вибрати величини $\varepsilon_{AB}^{LL'}(S_e)$, що визначаються формулою

$$\varepsilon_{AB}^{LL'}(S_e) = P_{AB}^{LL'}(S_e) - P_A^L P_A^{L'} \quad (7)$$

де $P_{AB}^{LL'}(S_e)$ – ймовірність того, що вузол типу L зайнятий атомом A , що знаходиться на відстані S_e від нього (в 1-й координаційній сфері вузол типу L' зайнятий атомом B) і $P_A^L, P_A^{L'}$ – введені вище ймовірності заміщення вузлів типу L і L' відповідно атомами A і B .

У разі коли ймовірності заміщення атомами A і B вузлів даного типу не залежать від розміщення атомів на інших вузлах, $P_{AB}^{LL'}(S_e)$ дорівнює добутку $P_A^L, P_A^{L'}$ і $\varepsilon_{AB}^{LL'}$ дорівнює нулю. У цьому випадку відсутня кореляція між заповненням вузлів різного типу атомами A і B .

У разі сплаву стехіометричного складу АВ, в якому вузли першого типу оточені тільки вузлами другого типу і навпаки існує простий зв'язок між параметром $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$ для першої координаційної сфери і ступенями ближнього і далекого порядку σ і η [3],

$$\sigma = \eta^2 + 4\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1). \quad (8)$$

З формули (8) випливає, що параметр кореляції $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$ прямує до нуля як при підвищенні температури, коли $\eta = 0, \sigma \rightarrow 0$, так і при зниженні температури, коли здійснюється майже повністю упорядкований стан, тобто η і σ наближаються до одиниці.

Фізичною причиною, що приводить до впорядкування, є те, що в сплавах здатних впорядковуватись, атомам будь-якого сорту енергетично вигідніше бути оточеними атомами іншого сорту. При досить високих температурах (при яких далекий порядок ще відсутній) це призводить до появи ближнього порядку. (В цьому випадку $\sigma > 0$ і $\varepsilon_{AB}(\rho_1) > 0$).

У разі, коли атомам даного сорту вигідніше оточувати себе атомами цього ж сорту матимемо $\sigma < 0$ і $\varepsilon_{AB}^{(p1)} < 0$. Відповідно, сплави в яких може існувати далекий порядок називається впорядкованими, а сплави, які можуть розпадатись на неупорядковані тверді розчини – такими, що розпадаються.

При побудові теорії упорядкування можливі два способи розгляду питання. Можна проводити розрахунок в рамках конкретної моделі сплаву, обчислити енергії, відповідні різним розміщенням атомів на вузлах кристалічної ґратки і потім визначити статистичну суму і вільну енергію сплаву. З умови мінімуму вільної енергії знайти рівноважні властивості сплавів, значення ступеня далекого порядку і параметри кореляції, відповідні даній температурі. Такого типу розгляд задачі про впорядкування, проводиться в рамках статистичної теорії.

Інший підхід заснований на застосуванні загальних термодинамічних співвідношень, на врахуванні властивостей симетрії кристала і на припущенні щодо можливостей певного типу розкладів термодинамічних величин в ряди. Така термодинамічна теорія дозволяє описати два типи фазових переходів. Фазові переходи першого роду у процесі яких стрибкоподібно змінюються перші похідні термодинамічної потенціалу $\Phi(P, T)$ за температурою T і тиском P , тобто ентропія $S = -d\Phi / dT$ і об'єм $v = -d\Phi / dP$ а отже і енергія E сплаву (термодинамічний потенціал $\Phi = E - TS + PV$ залишається неперервним при такому переході). При фазових переходах першого роду виділяється або поглинається теплота перетворення.

У разі фазових переходів другого роду, залишаються неперервними термодинамічний потенціал Φ та його перші похідні (тобто ентропія і об'єм), а другі похідні Φ за T і P змінюються стрибкоподібно – теплоємність

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}. \quad (9)$$

коефіцієнт стисливості

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}, \quad (10)$$

коефіцієнт теплового розширення

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial V} \quad (11)$$

Зазначимо, що ці величини можуть стрибкоподібно змінюватись і при переходах першого роду, однак, через неперервність ентропії не відбувається поглинання або виділення тепла.

Отже, при упорядкуванні, що є фазовим переходом першого роду, склад впорядкованої і неупорядкованої фаз повинен бути різним, тобто на діаграмі стану повинна існувати двофазна область. Для фазових переходів другого роду перехід можливий без появи двофазної області. При побудові термодинамічної теорії фазових переходів другого роду можливі два підходи. При першому з них постулюється можливість такого фазового переходу і симетрія впорядкованої і неупорядкованої фаз вважається заданою. Проводиться дослідження температурної і концентраційної залежностей ступеня далекого порядку поблизу точки фазового переходу і розглядається зміна різних термодинамічних величин при переході.

Інший можливий підхід заздалегідь не передбачає існування фазового переходу другого роду. Використовуючи загальні властивості симетрії функції щільності ймовірності, виявляється можливим з'ясувати, чи можуть відбуватися фазові переходи другого роду в сплаві даної структури. Результати дослідження можливостей здійснення такого підходу для сплавів різних структур, наведені в [3], показали, що фазові переходи другого роду можливі у сплавах з об'ємноцентрованою та гранецентрованою кубічною ґраткою, а також в гексагональній ґратці з щільною упаковкою.

При такому підході вдалося отримати залежність ступеня далекого порядку від температури, тиску і складу сплаву для температур, близьких до температури упорядкування (при фазовому переході другого роду), а також в разі майже повністю впорядкованого сплаву. Завдяки тому, що в термодинамічній теорії обчислення проводяться без використання конкретної моделі сплаву, наведені в [3] результати мають досить великий ступінь загальності.

Однак результати, отримані в термодинамічній теорії, справедливі не у всій області зміни параметрів, за ступенями яких проводилося розкладання термодинамічного потенціалу, а лише в тому інтервалі їх значень, де можна обмежитись першими членами цих розкладів. Таким методом не вдається дослідити перехід порядок-безлад, який є фазовим переходом першого роду, оскільки при переході в упорядкований стан η приймає відразу великі значення.

Аналіз можливостей застосовуваних в даний час моделей в теорії упорядкування (як окремо взятих термодинамічних, так і статистичних) показує, що будучи застосованими

окремо, вони не дають надійних результатів. Тому доцільно об'єднувати можливості цих підходів в єдиному статистично-термодинамічному з використанням молекулярних моделей вихідних компонентів і моделей хімічного зв'язку розплавів, утворених ними сполук.

Статистично-термодинамічні підходи і моделі хімічного зв'язку упорядкованих розплавів

На відміну від термодинамічної в статистичній теорії явно використовується конкретна атомна модель сплаву. На основі цієї моделі визначається вільна енергія, і знаходяться рівноважні властивості системи. При цьому не передбачається що ступінь далекого порядку мала або близька до одиниці, і можна отримати результати, справедливі у всій області зміни ступеня далекого порядку і складу.

Вхідні параметри статистичної теорії можуть бути пов'язані з енергіями взаємодії атомів, з величинами, що характеризують структуру сплаву. Принципово можливо також в рамках прийнятої моделі з'ясувати питання про характер особливості термодинамічного потенціалу сплаву в точці фазового переходу.

У статистичній теорії явно приймають до уваги атомну будову сплаву, розглядають різні розміщення атомів по вузлах і обчислюють енергії таких розміщень.

Енергії взаємодії окремих пар припускаються незалежними від складу сплаву, ступеня далекого порядку температури і від того якими атомами оточена дана пара. У таких припущеннях для визначення рівноважних властивостей сплаву при заданих температурах T , об'ємах V і концентраціях компонентів потрібно обчислити статистичну суму

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad (12)$$

де n – номер стану системи, який визначається конфігурацією атомів на вузлах і квантовими числами, які характеризують теплові коливання атомів, стан електронів і т.д. Все це дозволяє представити енергію сплаву E_n у вигляді суми:

$$E_n = E_m + E_i, \quad (13)$$

де E_i – конфігураційна енергія кристала (енергія основного стану при даній i -й конфігурації), а E_m – частина енергії, яка не залежить від номера конфігурації, і визначається квантовим числом m .

Статистична сума Z може бути записана у вигляді

$$\text{де } \left. \begin{aligned} Z &= Z_0 Z_K, \\ Z_0 &= \sum_m e^{-E_m/kT}, \quad Z_K = \sum_i e^{-E_i/kT}, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

і вільна енергія сплаву $F = kT \ln Z$ набирає вигляду

$$\left. \begin{aligned} F &= F_0 + F_K, \\ F_0 &= -kT \ln Z_0, \quad F_K = -kT \ln Z_K, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

F_K є конфігураційною частиною вільної енергії.

Конфігураційна енергія E_i в традиційному підході [3] виражається через енергії взаємодії пар різних атомів, що знаходяться на різних відстанях. У разі бінарного сплаву $A-B$ ця енергія дорівнює

$$E_i = -\sum_{e=1}^{\infty} [N_{AA}^{(e)} v_{AA}(\rho_e) + N_{BB}^{(e)} v_{BB}(\rho_e) + N_{AB}^{(e)} v_{AB}(\rho_e)], \quad (16)$$

де $v_{AA}(\rho_e)$, $v_{BB}(\rho_e)$, $v_{AB}(\rho_e)$ – взяті з протилежним знаком енергії взаємодії пар атомів $A-A$, $B-B$ і $A-B$ в кристалі на відстанях ρ_e , які дорівнюють радіусу i -ї координаційної сфери, і $N_{AA}^{(e)}$, $N_{BB}^{(e)}$, $N_{AB}^{(e)}$ – числа пар атомів $A-A$, $B-B$ і $A-B$, які перебувають на відстані ρ_e .

У наближенні, що враховує взаємодію лише найближчих сусідів, E_i набирає вигляду

$$E_i = -(N_{AA} v_{AA} + N_{BB} v_{BB} + N_{AB} v_{AB}), \quad (17)$$

Тут числа пар N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} і енергії взаємодії – v_{AA} , v_{BB} , v_{AB} повинні бути взяті для найближчих атомів.

Число пар N_{AA} може бути виражено через число N_A атомів A в сплаві і число пар N_{AB} . Загальна кількість атомів, сусідніх з атомами A , так само дорівнює ZN_A (Z – координаційне число для першої координаційної сфери). Віднімаючи з цього числа число пар різних атомів N_{AB} , отримаємо подвоєне число пар N_{AA} :

$$N_{AA} = \frac{1}{2}(ZN_A - N_{AB}) \quad (18)$$

Аналогічно

$$N_{BB} = \frac{1}{2}(ZN_B - N_{AB}) \quad (19)$$

Підставляючи (18), (19) в (17), отримаємо інший вираз для конфігураційної енергії

$$E_i = -\frac{1}{2}[\omega N_{AB} + Z(N_A v_{AA} + N_B v_{BB})] \quad (20)$$

де

$$\omega = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB} \quad (21)$$

Величину ω називають енергією впорядкованості. Другий доданок в (20) традиційно [3] відносять до незалежної від конфігурацій частини енергій E_m . Перший доданок в (20) залежить від зміни конфігурації.

Для визначення рівноважних властивостей сплаву, пов'язаних з розміщеннями атомів по вузлах ґратки, потрібно далі використовувати умову мінімуму конфігураційної частини вільної енергії F_k . Однак незважаючи на зроблені спрощення, обчислення статистичної суми являє собою важку математичну задачу, яка точно була вирішена лише в одновимірному випадку і в разі плоских ґраток. У тривимірному випадку для її вирішення доводиться вдаватися до наближених методів обчислень. Найбільш простим з них є теорія впорядкування яка не враховує кореляцію в сплаві (Горського, Бреґга і Вільямса [7], [8]).

Розв'язок задачі про впорядкування зводиться до обчислення конфігураційного множника статистичної суми за формулами (14) і (20) для сплаву із заданими числами N_A та N_B атомів A та B .

Наближення полягає в тому, що енергії E_i різних конфігурацій, відповідних даним значенням ступеня далекого порядку, приймаються однаковими і обчислюються в припущенні

про хаотичний розподіл атомів на вузлах кожного сорту. Це означає, що загальне число N_{AB} пар AB , яке згідно (20) визначає E_i , знаходять, вважаючи, що ймовірності заміщення даного вузла атомами A і B не залежать від конфігурації атомів на оточуючих вузлах і рівні ймовірностям (1) - (5), тобто однакові для всіх вузлів даного типу. Таким чином, в цьому наближенні кореляція в сплаві не враховується. У той же час такий похід дозволяє проводити обчислення температурних залежностей ступеня далекого порядку сплавів різного складу; залежності температури впорядкування від складу сплаву; дає можливість пояснити ряд явищ, що відбуваються в упорядкованих сплавах.

Для того щоб проілюструвати розв'язок задачі упорядкування для бінарних сплавів $A-B$ розглядають структури, які мають однакове число $(N/2)$ вузлів першого і другого типу, причому вузол даного типу оточений тільки вузлами іншого типу. Такі структури мають, наприклад, сплави типу β -латуні (координаційне число $Z = 8$), кристали типу $NaCl$ ($Z = 6$), плоска квадратна сітка ($Z = 4$). Величина N_{AB} дорівнює сумі пар атомів, у яких атом A перебуває на вузлі першого типу, а атом B -на вузлі другого типу і навпаки. Для таких сплавів

$$N_{AB} = \frac{ZN}{2} (P_A^{(1)}P_B^{(2)} + P_A^{(2)}P_B^{(1)}) \quad (22)$$

Підставляючи цей вираз в (20) і використовуючи (1) - (5) (де треба покласти $\nu = 1/2$), знайдемо, що в наближенні найближчих сусідів енергія E_i дорівнює

$$E_i = -\frac{ZN}{2} \left[C_A \nu_{AA} + C_B \nu_{BB} + \omega \left(C_A C_B + \frac{\eta^2}{4} \right) \right], \quad (23)$$

де $C_B = 1 - C_A$. У формулі (14) в прийнятому наближенні всі складові $e^{-E_i/kT}$, які відповідають різним формам атомів на вузлах ґратки, однакові. Загальна кількість доданків дорівнює числу різних перестановок W атомів A і B на вузлах першого і другого типів при заданому значенні ступеня далекого порядку в сплаві даного складу. Для визначення W треба отримати числа таких перестановок на вузлах кожного типу при заданих значеннях чисел атомів $N_A^{(1)}$, $N_B^{(1)}$, $N_A^{(2)}$ і $N_B^{(2)}$ (які визначаються заданням складу і ступеня далекого порядку) і перемножити результати:

$$W = \frac{(N/2)!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \frac{(N/2)!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}. \quad (24)$$

Таким чином, вільна енергія в цьому випадку дорівнює

$$F = -kT \ln Z_k = E_i - kT \ln W. \quad (25)$$

Підставляючи в (25) вирази (23) і (24), використовуючи формулу Стірлінга $\ln x! = x(\ln x - 1)$ (справедливу для великих значень x) і з огляду на (1) - (5) отримуємо вираз для вільної енергії.

Диференціюючи цей вираз по η , з умови $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ знайдемо рівняння для рівноважного значення ступеня далекого порядку, температуру переходу порядок - безлад. Диференціюючи по температурі знайдемо конфігураційну частину ентропії сплаву

$$S = \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Таким чином в даному наближенні теорії упорядкування для перерахованих вище структур в точці переходу ентропія змінюється неперервно, тобто відсутня теплота переходу, а теплоємність зазнає скінченного стрибка.

Маємо фазовий перехід другого роду

Розглядуване наближення веде також до рівної нулю конфігураційної частини теплоємності вище температури впорядкування, тобто не дозволяє врахувати теплоємність пов'язану зі зміною ближнього порядку в сплаві.

Більш точні результати, які принаймні якісно узгоджуються з експериментом, можуть бути отримані в рамках теорій, які враховують кореляцію в сплаві.

Одним з методів визначення вільної енергії F , які дають можливість врахувати кореляцію в сплаві, є обчислення F у вигляді степеневого ряду за параметром ω/kT , де ω – енергія впорядкування. Цей метод був запропонований Кірквудом. Детальний опис його наведено в [3]. За допомогою цього методу вдається обчислити лише кілька перших членів розкладу. Тому отриманий вираз для F є досить точним за високих температур, але має істотно меншу точність за низьких температур. Окрім того, даний метод є досить громіздким і не завжди зручним для практичних розрахунків. Тому на практиці частіше використовують інший метод розгляду процесу впорядкування в сплавах – квазіхімічний [4]. Найпростіший варіант цього методу ґрунтується на розгляді окремих пар сусідніх атомів. Вільну енергію даного сплаву знаходять як функцію температури, ступеня далекого порядку і числа N_{AB} пар сусідніх атомів AB , які характеризують кореляцію в сплаві. У найбільш суперечливих варіантах цього методу в якості незалежних «молекул» розглядають атоми, що утворюють тетраедри і т.д. [9]. При збільшенні числа атомів, що входять в одну «молекулу», точність методу підвищується, і в такій теорії вже можливо отримати фазовий перехід першого роду, але більш складним шляхом.

Молекулярні структури упорядкованих розплавів антимонідів кадмію

З метою спрощення статистичних і термодинамічних розрахунків з одного боку і врахування кореляції в розплаві з іншого боку в даній роботі запропоновано комплексний підхід до розрахунку термодинамічних функцій упорядкованих розплавів низькосиметричних кристалів на прикладі антимонідів кадмію. Для розв'язання поставленої задачі необхідно було узагальнити методи теорії упорядкування на випадок низькосиметричних кристалів; розробити методіку розв'язання обернених задач статистичної теорії майже повністю впорядкованих сплавів, що дозволяє різко спростити розрахунок числа перестановок W атомів різного сорту за заданого значення ступеня далекого порядку в сплаві даного складу і проводити розрахунок енергії впорядкування ω методами мікроскопічної теорії в залежності від міжатомних відстаней, що дозволяє виконувати розрахунки конфігураційної частини термодинамічних функцій, умов реалізації фазових переходів, поліморфних перетворень, стабільних і метастабільних фаз.

Узагальнення методів теорії упорядкування проводилося з позицій багатofакторного підходу [10]. Сутність такого узагальнення полягає в тому, що при побудові теорії упорядкування можливі два способи розгляду питання. Можна проводити розрахунок в рамках конкретної моделі сплаву, обчислити енергії, які відповідають різним розміщенням атомів на

вузлах кристалічної ґратки і потім визначити статистичну суму і вільну енергію сплаву. Такого типу розгляд задачі впорядкування проводиться у статистичній фізиці, але через істотні математичні труднощі для ряду сплавів такого типу теорії не дають надійних результатів.

Інший підхід до побудови теорії упорядкування заснований на застосуванні загальних термодинамічних співвідношень, на врахуванні властивостей симетрії кристала і на припущенні про можливість певного типу розкладів термодинамічних величин в ряди. Така теорія не містить недоліків, пов'язаних з вибором спрощеної моделі сплаву, проте отримані результати будуть справедливі не в усій області значень параметрів порядку.

По суті, ці два підходи відображають окремо далекий і ближній порядок, що реалізуються у процесі впорядкування.

Тому при узагальненні цих підходів необхідно застосовувати як термодинамічну, так і статистичну теорії. У зв'язку з цим в даній роботі елементарна комірка антимоніду кадмію розглядалася як така, що складається з двох підґраток: підґратки кадмію і підґратки сурми. Окрім того, кожен атом кадмію має три найближчих сусіди в підґратці сурми і одного сусіда в підґратці кадмію. Аналогічно і атом сурми - має три найближчих сусіди в підґратці кадмію і один - в підґратці сурми. Далі, згідно з [11] $CdSb$ має ромбічну структуру, просторову групу D_{2h}^{15} , а елементарна комірка містить 16 атомів (рис. 1).

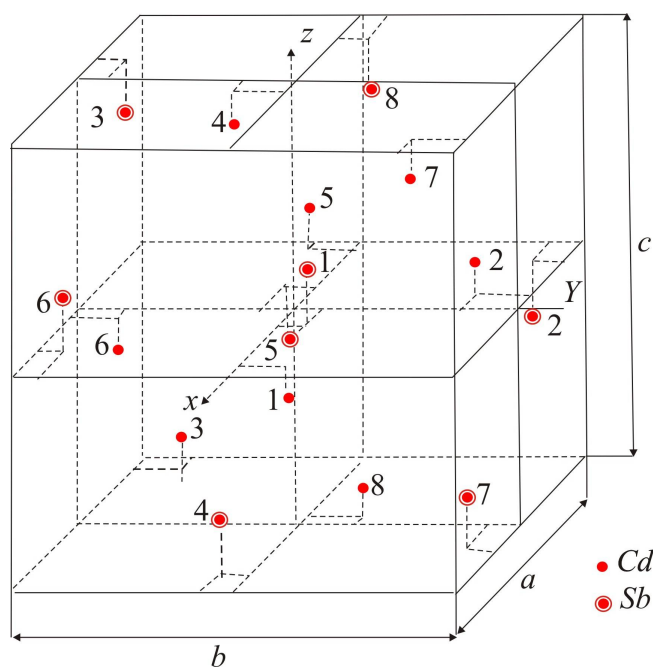


Рис 1. Елементарна комірка $CdSb$

Параметри ґратки та міжатомні відстані, наведені в [11], такі:

$$\left. \begin{aligned} a &= 6.471 \text{ \AA}; b = 8.253 \text{ \AA}; c = 8.526 \text{ \AA}, \\ R_{Sb-Sb} &= 2.81 \text{ \AA}; R_{Cd-Cd} = 2.99 \text{ \AA}, \\ R_{Cd-Sb} &= 2.81 \text{ \AA}; 2.91 \text{ \AA}; 2.84 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Ці дані неодноразово перевірялися і уточнювалися різними авторами. Детальний огляд цих робіт наведено в [10].

З наведених результатів випливає, що $CdSb$ повинен володіти анізотропними властивостями, на що вказують різні значення параметрів ґратки (26). Отже, ці питання (пов'язані з кристалічною структурою речовини) доцільно розглядати разом з питаннями хімічного зв'язку.

Як випливає з оглядів, наведених у [2], [10], питання хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$ розглядалися в ряді як експериментальних так і теоретичних праць. Загальним недоліком їх було те, що ці питання розглядалися в них вкрай спрощено, з урахуванням лише якогось одного фактора, а співставлення хімічного зв'язку і фізичних властивостей ґрунтувалося лише на ймовірнісних міркуваннях і дозволяло робити лише грубі висновки, які не завжди виявлялися вірними.

Строгий розгляд природи хімічного зв'язку у $CdSb$ можливий лише за умови всебічного врахування різних факторів, що відображають координаційну структуру, електронну конфігурацію атомів, міжатомні віддалі, кути між напрямками зв'язків в кристалі. В [10] наведені результати дослідження хімічного зв'язку у $CdSb$ з урахуванням перерахованих вище факторів. Аналіз факторів, що характеризують різні аспекти хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$ дав можливість зробити наступні висновки:

1) У сполуці $CdSb$ збереглися зв'язки $Sb-Sb$, притаманні шарам чистої сурми, і зв'язки $Cd-Cd$, притаманні чистому кадмію, а також з'явилися нові зв'язки $Cd-Sb$ різної довжини.

2) Ґратку $CdSb$ можна розглядати як сильно деформовану ґратку алмазу, кожен атом якої оточений одним таким самим атомом і трьома атомами другого сорту, які розташовуються у вершинах деформованого тетраедра.

3) Різні віддалі між атомами в $CdSb$, наявність різних кутів між зв'язками свідчать про існування різних типів зв'язків, однак взаємодії, які обумовлюють зв'язки, майже завжди зводяться до кількісного перерозподілу електронної густини заряду на зв'язках.

Багатофакторний аналіз дозволив запропонувати молекулярну модель $CdSb$, наведену на рис. 2.

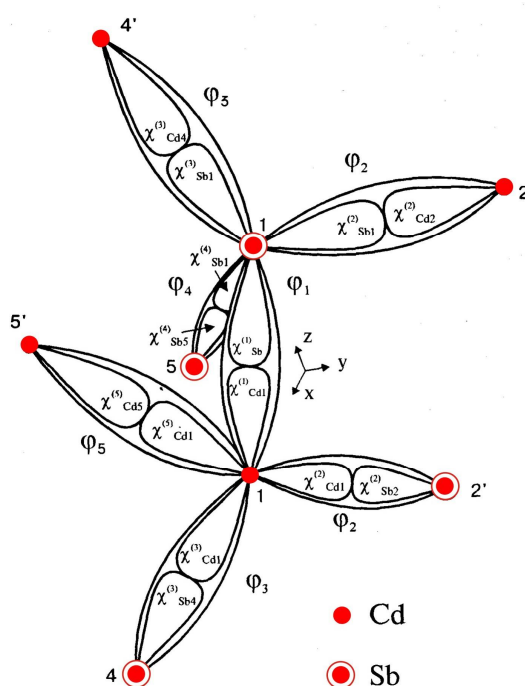


Рис. 2. Молекулярна модель $CdSb$.

Молекулярна модель дає уявлення про просторове розташувань зв'язків, описуваних за допомогою нееквівалентних гібридних орбіталей (всі зв'язки в кристалах $CdSb$ φ_i можуть бути розподілені на 5 сімейств, відповідно п'яти різних міжатомним відстаням, а саме: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ відповідають трьом різним відстаням $Cd-Sb$; φ_4 – $Sb-Sb$ і φ_5 – $Cd-Cd$. При цьому вигляд гібридних орбіталей визначається кутами між напрямками зв'язків, які є експериментальним критерієм типу гібридних атомних орбіталей, які формують зв'язок.

Той факт, що ромбічну структуру $CdSb$ можна розглядати як сильно деформовану гратку алмазу з одного боку, і наявність в $CdSb$ підграток кадмію і сурми в яких кожен атом однієї підгратки має три сусіди в іншій підгратці та одного в своїй з другого боку, дозволив запропонувати в даній статті наступну теоретичну модель упорядкування для сплаву $CdSb$.

Впорядкування для бінарного сплаву типу $A-B$ ромбічної структури, що має однакове число вузлів першого і другого типу, розглядалось як впорядкування двох незалежних сплавів з деформованими гранецентрованими кубічними гратками типу AB_3 та A_3B , в яких число вузлів одного типу втричі менше числа вузлів іншого типу ($v = 1/4$). Число пар AB для кожної підгратки при такому підході, на відміну від (22), дорівнює:

$$N_{AB} = \frac{3N}{4}(P_A^{(1)}P_A^{(2)} + P_B^{(2)}P_B^{(1)}) + \frac{N}{4}(P_A^{(1)}P_B^{(1)} + P_A^{(2)}P_B^{(2)}), \quad (27)$$

де позначення ті ж, що і в (1) - (5). Таким чином, в наближенні найближчих сусідів для сумарної енергії E_i обох підграток отримуємо вираз:

$$E_i = -4N[C_A\nu_{AA} + C_B\nu_{BB} + \omega(C_A C_B + \frac{\eta^2}{16})], \quad (28)$$

де позначення ті ж, що в (23).

Число різних перестановок атомів на вузлах кожної з підграток однакове:

$$W = \frac{(N/4)!}{N_A^{(1)}!N_B^{(1)}!} \cdot \frac{(3N/4)!}{N_A^{(2)}!N_B^{(2)}!} \quad (29)$$

Тому вільна енергія у відповідності з (15) для обох підграток набирає вигляду:

$$\begin{aligned} F = & -4N[C_A\nu_{AA} + C_B\nu_{BB} + \omega(C_A C_B + \frac{\eta^2}{16})] + \\ & + \frac{NkT}{4}[(C_A + \frac{3}{4}\eta)\ln(C_A + \frac{3}{4}\eta) + (C_A - \frac{3}{4}\eta)\ln(C_A - \frac{3}{4}\eta) + \\ & + (C_B - \frac{3}{4}\eta)\ln(C_B - \frac{3}{4}\eta) + (C_B + \frac{3}{4}\eta)\ln(C_B + \frac{3}{4}\eta) + 3(C_A - \frac{1}{4}\eta)\ln(C_A - \frac{1}{4}\eta) + \\ & + 3(C_A + \frac{1}{4}\eta)\ln(C_A + \frac{1}{4}\eta) + 3(C_B + \frac{1}{4}\eta)\ln(C_B + \frac{1}{4}\eta) + 3(C_B - \frac{1}{4}\eta)\ln(C_B - \frac{1}{4}\eta)] \end{aligned} \quad (30)$$

За допомогою (30) було проведено дослідження залежності конфігураційної вільної енергії сплаву $CdSb$ від η . Врахування кореляції проводилось шляхом використання числових значень енергії дисоціації від нееквівалентних гібридних орбіталей в кристалах $CdSb$,

наведених в опублікованій нами раніше статті [12]. Як впливає з рис. 3 окремі НГО при упорядкуванні розплавів поводять себе по-різному і дають можливість проаналізувати динаміку формування хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$.

Позначення, приведення на рис. 3 наступні: 1, 2, 3 - відповідає хімічним зв'язкам $Cd-Sb$ з міжатомними відстанями $R_{Cb-Sb} = 2.81\text{Å}; 2.91\text{Å}; 2.84\text{Å}$; 4 - відповідає хімічним зв'язкам $Sd-Sb$, 5 - відповідає хімічним зв'язкам $Cd- Cd$.

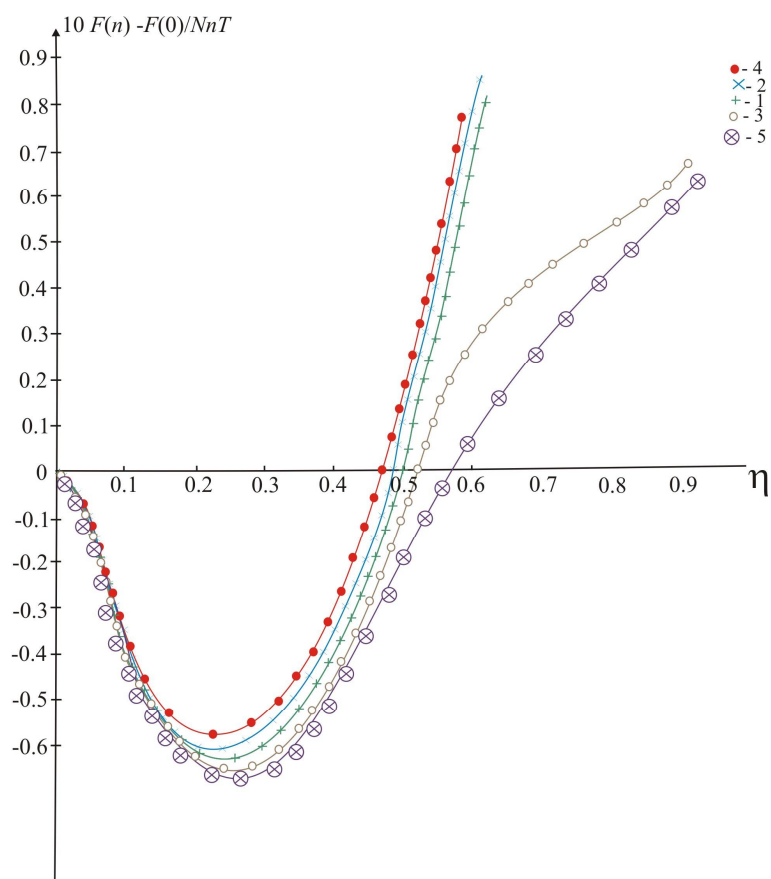


Рис. 3. Криві залежність конфігураційної вільної енергії нееквівалентних гібридних орбіталей $CdSb$ (Числа у кривих означають НГО).

Наведені на рис. 3 результати узгоджуються:

- з дослідженнями взаємозв'язку електронних властивостей і структури розплавів з діаграмами станів [13], [14];
- з результатами досліджень особливостей кристалізації розплавів в області існування метастабільної сполуки Cd_4Sb_3 [15];
- з термічним перегрупуванням атомів в розплавах $Cd-Sb$ та структурно-функціональними змінами атомної будови речовини [16].

Таким чином, отримані результати дають можливість не тільки пояснити «тонку структуру» процесів плавлення і кристалізації антимонідів кадмію, а й провести уточнення технологічних режимів синтезу нових матеріалів з прогнозованими властивостями шляхом розрахунків температурних інтервалів перегріву і переохолодження хімічних зв'язків, що відповідають за появу необхідних властивостей.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих в даній роботі результатів показав, що узагальнення методів термодинамічної і статистичної теорії упорядкування з позицій хімічного зв'язку і розв'язання обернених задач теорії майже повністю впорядкованих сплавів дозволяють не лише спростити обчислення статистичної суми і отримати аналітичні вирази для вільної енергії, за допомогою яких можна проводити подальші дослідження різних термодинамічних функцій, фазових переходів, поліморфних перетворень для випадку, коли ступінь далекого порядку в упорядкованому сплаві визначається ступенем ближнього порядку і кореляцією за допомогою багатофакторних молекулярних моделей.

Такий підхід дозволив розглянути конфігураційну складову енергії на молекулярному рівні, що в свою чергу дозволяє використовувати в подальшому інформацію про вихідні компоненти (залежності термодинамічних функцій від температури, тиску) при розробці технологій отримання нових матеріалів на основі надграток (сфалериту, скутерудитів, кластерних утворень, стабільних та метастабільних фаз).

Висновки

1. На основі термодинамічної і статистичної теорії упорядкування сплавів розроблено комплексний підхід для розрахунків конфігураційної енергії упорядкованих сплавів антимонідів кадмію з позицій хімічного зв'язку.
2. Розроблено методику врахування кореляції шляхом використання енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей залежно від міжатомних відстаней.
3. Проведено розрахунки залежності конфігураційної вільної енергії від ступеня далекого порядку з урахуванням молекулярних структур розплавів *CdSb*.

Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768с.
2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$ // М.: Наука, 1978. – с. 256.
3. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов.– М. Гос. издат. физ-мат. литературы, 1958.–388 с.
4. А.А. Смирнов. Молекулярно – кинетическая теория металлов.– М. Наука, 1966 –488 с.
5. 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, 1994. – №1 – p. 56-62.
6. В.А. Бугаев, В.А. Татаренко. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов.– Киев. Наукова думка, 1989 – 184 с.
7. В.С. Горский, Zs. Phys. 1928. – 50, 64,.
8. W. L. Bragg a. E. S. Williams. Proc. Roy. Soc. A. 1935. – 151, 540.
9. И. С. Голосов, Л.Я. Пудан, Г.С. Голосова и Л.Е. Попов. Влияние соотношения энергий взаимодействия в ГЦК твердых растворах // физика твердого тела 1972. – т. 14. – в. 5. – с. 1494 - 1502.
10. О.М. Маник. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. Україна. – Чернівці: Прут, 1999. – с. 432.

11. Almin K. E. The crystal structure of $CdSb$ and $ZnSb$ //Acta Chem. Scand., 1948. – 2. – p. 400-407.
12. Маник О.Н., Маник Т. О., Билинский-Слотыло В. Р. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонида кадмия // Термоэлектричество 2016. – №5. – с. 63 – 71
13. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relationship Between thermoelectric materials Melts Properties and structures and the state Diagrams. 1. Regularizes of elevate manifestation in the state diagrams// J. Thermoelectricity, 1996. – №1. – P.21-47.
14. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relation of Electronic Properties and structure of Melts to the Diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts//J. Thermoelectricity, 1996. – №2. – s. 23-57.
15. В. Г. Кирий, А.В. Кирий, И. В. Никишина, С. Ф. Маренкин. Синтез метастабильного соединения Cd_4Sb_3 //Неорганические материалы, 1997. – т.33. – №7. – с.781-783.
16. В. И. Псарев. Термическая перегруппировка атомов в расплавах $Cd-Sb$ // Журнал физической химии, 1997. – т.21. – №6. – с. 1022-1059.

Надійшла до редакції 17.08.2018

Маник О. Н., канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Маник Т. О., канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Билинский-Слотыло В. Р., канд. физ.-мат. наук^{1,2}

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

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ

Разработан комплексный подход для расчетов конфигурационной энергии упорядочивающихся сплавов антимонидов кадмия. На основе термодинамического и статистического подходов с позиций химической связи проведены расчеты зависимости свободной энергии от степени дальнего порядка с учетом молекулярных структур расплавов антимонидов кадмия. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе антимонидов кадмия, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 16, Рис. 3.

Ключевые слова: теория упорядочивающихся сплавов, химическая связь, молекулярные модели, фазовые переходы, полиморфные превращения, конфигурационная энергия упорядочивающихся сплавов, диаграммы состояний.

Manyk O.M.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

Manyk T.O.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

Bilynskiy-Slotylo V.R.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

THEORETICAL MODELS OF CADMIUM ANTIMONIDE ORDERING ALLOYS

An integrated approach has been developed for calculating the configurational energy of cadmium antimonide ordering alloys. On the basis of the thermodynamic and statistic approaches, dependences of the free energy on the degree of long-range order are calculated from the standpoint of chemical bond, taking into account the molecular structures of cadmium antimonide melts. The obtained results can be used in the development of technological modes of obtaining new materials based on cadmium antimonides, which have high sensitivity, stability and identity of characteristics, especially necessary for thermal converters of metrological purpose. Bibl. 16, Fig. 3.

Key words: theory of ordering alloys, chemical bond, molecular models, phase transitions, polymorphous transformations, configurational energy of ordering alloys, state diagrams.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soiedineniia grupy $A^{II}B^{IV}$ [Semiconductor compounds of $A^{II}B^{IV}$ group]*. Moscow: Nauka [in Russian].
3. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. (1958). *Teoriia uporiadochivaiushchikhsia splavov [Theory of ordering alloys]*. Moscow: Fizmatlit Publishers [in Russian].
4. Smirnov A.A. (1966). *Molekuliarno-kineticheskaia teoriia metallov [Molecular-kinetic theory of metals]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Anatyshuk L.I., Manik O.N. (1994). A combined approach for thermoelectric material parameters calculation. 1 Methods of simulation in physics-chemical systems. *J. Thermoelectricity*, 1, 56-62.
6. Bugaiev V.A., Tatarenko V.A. (1989). *Vzaimodeistviie i raspredeleniie atomov v splavakh vnedreniia na osvove plotnoupakovannykh metallov [Interaction and distribution of atoms in the interstitial alloys based on closely packed metals]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Gorsky V.S. (1928). *Zs. Phys.*, 50, 64.
8. Bragg W.L., Williams E.S. (1935). *Proc. Roy. Soc. A.*, 151, 540.
9. Golosov I.S., Pudan L.Ya., Golosova G.S., Popov L.E. (1972). Vlianiie sootnosheniia energii vzaimodeistviia v granetsentrirovannykh kubicheskikh nverdykh rastvorakh [The effect of the ratio of the interaction ratio in FCC solid solutions]. *Physics of the Solid State*, 14(5), 1494 - 1502.
10. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials research]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
11. Almin K. E. The crystal structure of $CdSb$ and $ZnSb$ (1948). *Acta Chem. Scand.*, 2, 400-407.
12. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals. *J. Thermoelectricity*, 5, 57-64.

13. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
14. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relation of electronic properties and structure of melts to the diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.
15. Kirii V.G., Kirii A.V., Nikishchina I.V., Marenkin S.F. (1997). Sintez metastabilnogo soedineniia Cd_4Sb_3 [Synthesis of metastable compound Cd_4Sb_3] *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*, 33(7), 781-783 [in Russian].
16. Psarev V.I. (1997). Termicheskaia peregrupirovka atomov v rasplavakh $Cd-Sb$ [Technical rearrangement of atoms in $Cd-Sb$ melts]. *Zhurnal fizicheskoi khimii- Journal of Physical Chemistry*, 21(6), 1022-1059 [in Russian].

Submitted 17.08.2018