

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук, доцент¹
Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²
Білінський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

¹Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна, e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua,
e-mail: slotulo@gmail.com

²Військово-технічний університет
ім. Ярослава Домбровського, вул. ген. Сільвестра Каліського, 2,
Варшава 46, 00-908, Польща, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ УПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 2. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Bi-Pb-Te*

*Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем перспективних термоелектричних матеріалів. Представлено розрахунки ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (нго) в системі *Bi-Pb-Te* в залежності від міжатомних віддалей. Методами триангуляції побудовано схему розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи в системі *Bi-Pb-Te*. На основі проміжних бінарних сполук *Pb-Te*; *Bi-Te*; *Pb-Bi*.*

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, ефективні радіуси, електронна густина, енергія дисоціації, діаграми стану.

Вступ

Телурид вісмуту вважається найбільш вивченим термоелектричним матеріалом. Має високі термоелектричні параметри [1, 2].

Однак, незважаючи на багаторічні дослідження його фізико-хімічних властивостей, багато важливих питань залишаються не з'ясованими. Відкритим залишається питання про хімічні зв'язки, а теоретичне розуміння багатьох емпіричних залежностей пов'язане з переглядом поглядів на проблему міжатомних взаємодій [3].

У зв'язку з цим актуальним питанням залишається вивчення проблем синтезу нових матеріалів на основі телуридів з прогнаними властивостями. При цьому пошук нових перспективних термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем. Причиною є те, що в таких системах утворюються тверді фази

змінного складу в межах яких здійснюється перехід як по хімічному складу, так і структури з відповідними змінами фізичних властивостей [4, 5].

Природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в широких межах, що відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії і пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах [6].

Однак слід зауважити, що при дослідженні складних систем класична схема розбиття їх на суму односторонніх експериментів уже не виявляє умов появи потрібних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку оскільки такі системи нелінійні, а послідовної теорії фазових перетворень з позиції хімічного зв'язку ще немає [7].

Відбувається пошук нових способів і підходів до вирішення таких задач. Особливу актуальність і значимість набуває питання яким чином загальні принципи можна плідно використати для розв'язування поставлених нелінійних задач? Відповідь на це запитання пов'язана з багатошаровою структурою теоретичних знань в різних областях, що мають справу з нелінійними системами. Пізнання їх можливе на шляхах міждисциплінарного синтезу. Основою такого синтезу, згідно [7], є енергетичний підхід. При цьому енергія, як загальна міра різних видів взаємодії, розглядається як зі сторони її організаційної структури, так і функції стану. Об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складових енергії дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах статистичними методами [8]; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку в розплавах – квантово хімічними методами [9]; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в потрійних системах – методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [10].

Дана робота є продовженням комплексних досліджень [3 – 10] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем *Bi-Pb-Te*. Новим в дослідженні телуридів було те, що для розв'язування поставленої задачі використано метод, заснований на геометричних властивостях трикутника [11]. Цей математичний підхід - метод тріангуляції - дає можливість розв'язати ряд задач фізики, хімії, математики... Зокрема в хімії при вивченні діаграм стану потрійних систем такий підхід дозволяє провести їх розподіл на більш прості бінарні з урахуванням закономірностей хімічної взаємодії (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей).

В даній роботі розв'язується обернена задача тріангуляції: по експериментально встановлених і наведених в [12] діаграмах стану подвійних сплавів з урахуванням хімічної взаємодії між елементами *Bi*, *Pb*, *Te*, що знаходяться у вершинах трикутника, побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів в системі *Bi-Pb-Te*, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії [7].

Наявність такої інформації дає можливість описати теоретично процеси плавлення та кристалізації в потрійних системах *Bi-Pb-Te* та оптимізувати синтез нових матеріалів на їх основі з програмованими властивостями.

Теоретичні моделі діаграм стану.

При побудові теоретичної моделі *Bi-Pb-Te* необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану *Pb-Te*; *Bi-Te*; *Pb-Bi* [12]; фізико-хімічних властивостей та результатів досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів[9,10]. Спочатку було дано аналіз бінарних діаграм стану і побудовано ізотермічні перерізи при різних температурах. Далі шляхом побудови відповідних конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в областях рідина – кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати приведено на рис 1-4, де введено наступні позначення:

- α - тверда фаза на основі Bi ;
- β - тверда фаза на основі Te ;
- γ - тверда фаза на основі Pb ;
- ϵ - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук $Bi-Te$;
- ς - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук $Pb-Te$;
- σ - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук $Pb-Bi$;
- δ - тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки $Bi-Pb-Te$.
- L - рідина-рідина.

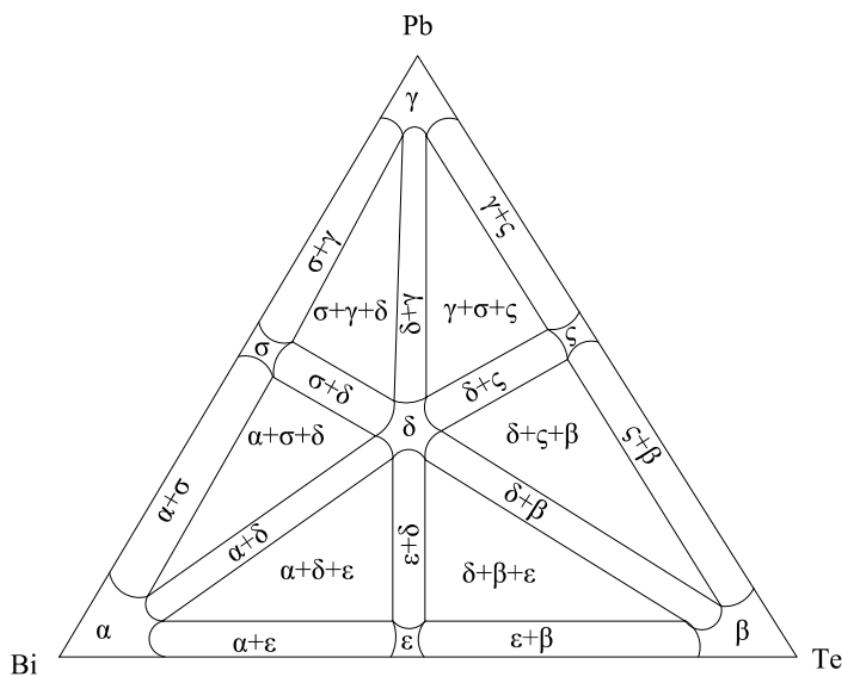


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані Bi-Pb-Te .

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Bi-Pb-Te* у твердому стані. Чітко прослідковується поділ потрійної системи *Bi-Pb-Te* на шість впорядкованих потрійних підсистем. Це дає можливість розглядати питання міжатомної взаємодії як з позиції діаграм

стану так і хімічного зв'язку. Слід також зауважити, що при наявності додаткових експериментальних даних число впорядкованих потрійних систем може бути і більшим.

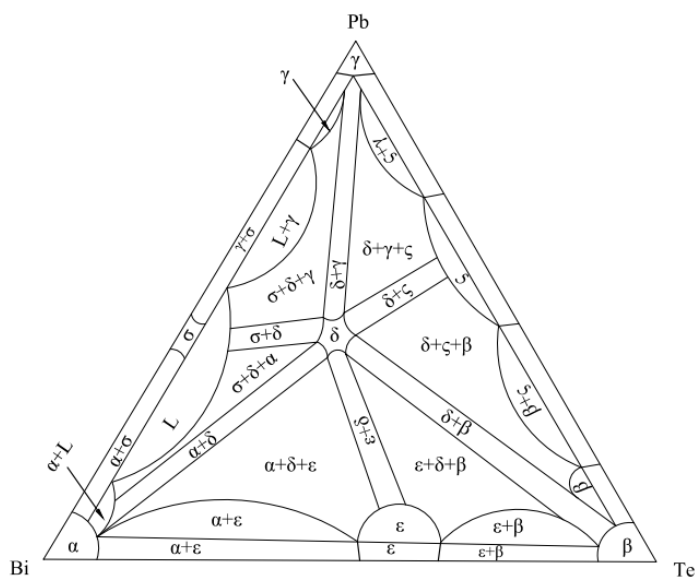


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Pb-Te при $t = 200^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 200^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів Bi, Pb, Te і в той же час вищою за температуру першої евтектики системи Pb-Bi. Більшу частину перерізу Pb-Bi займає рідина L. Двофазна рівновага $(L+\alpha)$, $(L+\gamma)$, $(L+\sigma)$ здійснюється первинними кристалами α і γ , а також σ - кристалами (На основі сполук Bi_mPb_m) і рідиною.

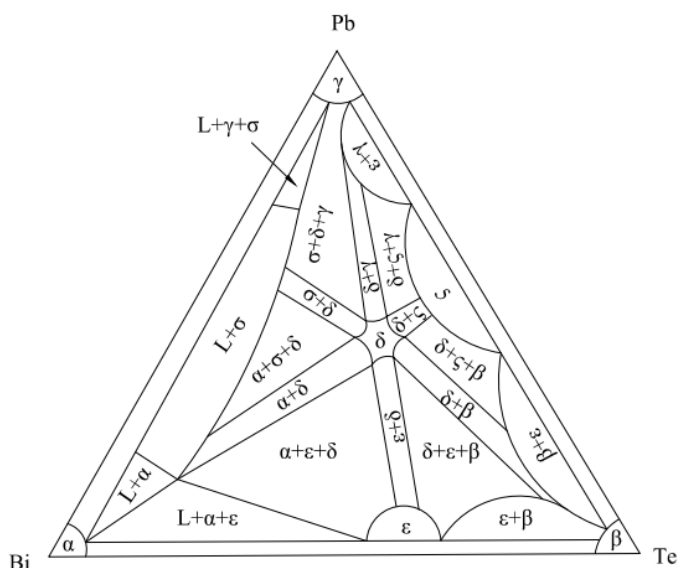


Рис. 3. Ізотермічний переріз Bi-Pb-Te при $t = 300^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі 300°C , яка є дещо нижчою за температуру плавлення компонентів Pb та Te. Як і попередньому випадку більшу частину

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення Bi та Pb . Весь переріз $Bi-Pb$ займає рідина, а на діаграмах $Bi-Te$ та $Pb-Te$ трифазні рівноваги представлені коноїдним трикутниками із фазами $(L+\alpha+\epsilon)$ та $(L+\gamma+\zeta)$. Сплави трикутника $Bi-Pb-Te$ при даній температурі знаходяться у твердому стані. Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

- Однак, слід також відзначити, що самі лише ізотермічні зрізи ще не вказують температурних точок фазових переходів багатоконпонентних систем. В таких випадках застосовують додатково методи, які поєднують аналітичні та топологічні підходи з

розрахунками енергії взаємодії компонентів в обох фазах, і підвищують роль теоретичних розрахунків при побудові діаграми стану потрійних систем.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів *Bi-Pb-Te*

Теоретичний аналіз емпіричних залежностей процесів кристалізації пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії та появою нових представлень, що не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а здебільшого заперечує деякі з них.

Аналітичні співвідношення, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії в телури були приведені в роботах [9, 10]. Однак єдиного кількісного методу розрахунку електронної будови сполук і сплавів телуру на основі як квантовомеханічного так і емпіричного підходу ще немає.

Так, наприклад, розрахунок розподілу електронної густини між взаємодіючими атомами методами квантової механіки не враховує того, що різний вид їх гібридних орбіталей впливає на силу зв'язку електронів з ядром, а розподіл електронної густини навколо ізольованого атома(іона), згідно методу розрахунку, має сферичну симетрію. Цей факт входить в протиріччя з тим, що утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів, та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків.

З іншого боку врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F . Встановлення співвідношення між r_F та n можна вважати початком кількісної теорії хімічного зв'язку[13].

Емпіричну інформацію про властивості атомів та іонів на основі досвіду і традицій кристалохімічного підходу можна об'єднати ввівши представлення про неполяризовані іонні радіуси $R_{ин}$ [13]. Оскільки і функції, в які входять радіуси Фермі $r_F = f(n)$ і рівняння, в які входять $R_{ин}$ визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків, то все це дає підстави вважати поняття радіуса Фермі і неполяризованого радіуса тотожними і позначати одним символом R_u – ефективні іонні радіуси.

Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, понять кристалохімічного радіуса іонів, електронегативності, поляризованості та інших емпіричних критеріїв їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів, оскільки визначення чисельних значень цих критеріїв проводиться на основі узагальнення дослідних даних в поєднанні з їх інтерпретацією з позицій квантової механіки, в яких зосереджена важлива інформація про природу міжатомних взаємодій.

Найбільш корисним при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок R_u із n виявилися чисельні значення електронегативності. Взаємозв'язок $\tan \alpha = \frac{\Delta \log R_u}{\Delta n}$ і електронегативності не дає можливості змінювати співставлювані величини довільно, фіксуючи положення прямих в координатах $\log R_u = f(n)$. Добре узгодження комплекса

дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами R_u та $\tan \alpha$ дає постульована залежність

$$\log R_{uA}^x = \log R_{uA}^0 - x \tan \alpha, \quad (1)$$

де R_{uA}^0 – радіус атомів в незбудженому стані, а x – валентність, що дозволяє стверджувати що вивід рівнянь для іонних радіусів ґрунтується на узагальненні основного емпіричного матеріалу фізики та хімії і їх корисність визначається тим наскільки їх використання дозволяє подолати труднощі сучасної теорії хімічного зв'язку і отримати досить точний і фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії.

Як уже відмічалось, утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів. Можливість використання системи іонних радіусів для їх описання слідує із основних положень квантової механіки. Оскільки рівняння системи іонних радіусів описують зміну R_u атомів A і B при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь[13]:

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^0 - x \tan \alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + x \tan \alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1^0 = \log R_{uA}^{+x} + \log R_{uB}^{-1}, \quad (4)$$

Наявність d_{min} і двох можливих значень z_{ef} для $d_1 > d_{min}$ з позиції кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням міжядерної відстані при зміні іонності та ковалентності між одними і тими ж партнерами.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані $A-B$ в молекулярних і кристалічних сполуках і сплавах менші від значення d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах $z_{ef} = f(d)$ неможливо. Тому подолати труднощі можна лише відмовившись від спроби трактування розв'язку системи (2)-(4) з точки зору кристалохімічного підходу. Причиною є те що в самій системі (2)-(4) об'єднуються ідеї теорії поляризації і концепції електронегативності (ЕН), так як вона описує сумісну зміну поляризованості аніона і катіона в залежності від $\tan \alpha$. З позиції квантовомеханічного підходу до розв'язання проблеми хімічного зв'язку система (2)-(4) формально розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних оболонок з різною густиною на межі. При цьому єдина квантова система замінюється арифметичною сумою частин, що зберігають свою індивідуальність, а складний процес перебудови електронних оболонок взаємодіючих атомів зводиться до простої передачі електронів з орбіталей одного на орбіталі другого. Таким чином, необхідні додаткові критерії що дозволяють кристалохімічну систему (2)-(4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що в зоні зв'язуючих локалізованих орбіталей сферична симетрія електронної

густини порушена і для $d_l > d_{min}$ утворення зв'язків $A-B$ супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донорним.

Таким чином при $d_l \neq d_{min}$ зміна значень z_{ef} атомів має змінюватися так щоб забезпечувалася рівність густини станів на межі відповідних іонів. Ця умова виконується, якщо вилучення $(+\Delta e)$ електронів, чи їх локалізація $(-\Delta e)$, на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів які має дана пара при $d_l = d_{min}$, тобто $z_{ef}A(B) = z_{min} A(B) + (\Delta e/z)$. Розраховані таким чином z_{ef} та R_u характеризують для довільного d_l умови збереження неперервності хвильової функції в зоні взаємодіючих атомів. Ці умови описуються системою рівнянь:

$$d_l = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (5)$$

$$\log R_{uA}^{zA} = \log R_{uA}^0 - \left(z_{min A} + \frac{\Delta e}{r} \right) \tan \alpha, \quad (6)$$

$$\log R_{uB}^{zB} = \log R_{uB}^0 - \left(z_{min B} + \frac{\Delta e}{r} \right) \tan \beta, \quad (7)$$

Зовні рівняння (2)-(4) та (5)-(7) подібні, але в дійсності заміна x на $\left(z_{min} + \frac{\Delta e}{r} \right)$ змінює їх фізичний зміст. Функція $d_l = f(z_{ef})$ розраховується у відповідності з традиціями кристалохімічного підходу ($Z_A = Z_B$), коректна з квантомолекулярної точки зору лише при $d = d_{min}$, але цього виявляється достатньо, щоб система (5)-(7) розв'язувалась при відомому d_l . При такому підході система (5)-(7) дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною і була розв'язана при всіх можливих значеннях d_i в розглянутих сполуках. Таким чином, в результаті врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, вираз для енергії хімічних зв'язків набуває виду:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{c_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(\tan \alpha_A + \tan \alpha_B)} \left(\frac{c_2 d_i}{d_l^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_i} \right) \quad (8)$$

де $R_{uA(B)}^0$ і $\tan \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2)-(4) для атомів A і B , а R_{uA} і R_{uB} – ефективні радіуси їх іонів, в зв'язках $A-B$ довжиною d_i , i -кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках; C_1 - коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електровольтах); C_2 - коефіцієнт залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків сполук і сплавів, що входять до складу потрійної системи $Bi-Pb-Te$. Результат розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2)-(4) $R_u^{(0)}$ та $\tan \alpha$ вихідних компонентів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів

Z	Елемент	$R_u^{(0)}(A)$	$\tan\alpha$
52	<i>Te</i>	1.57	0.076
82	<i>Pb</i>	1.53	0.0675
83	<i>Bi</i>	1.63	0.068

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 8$) структурних модифікацій вісмуту приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i різних структурних модифікацій вісмуту.

Параметри	<i>Bi</i>							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{теор}(A)$	2.805	2.9033	3.009	3.1008	3.3036	3.5034	3.7008	4.7024
$R_u(A)$	1.4025	1.45165	1.5045	1.5504	1.651	1.7517	1.8504	2.3512
Δq_i	0.13	0.10064	0.06936	0.0435	-0.111	-0.0625	-0.11	-0.318
$D_i(ev)$	2.8536	2.75524	2.6634	2.577	2.421	2.2829	2.1595	1.700

Результати розрахунків для телуру та свинцю приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів телуру.

Параметри	<i>Te</i>							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3,5	3,7	4.7
$d_i^{теор}(A)$	2.8024	2.9046	3.00558	3.1018	3.30056	3.4998	3.7014	4.7042

Продовження таблиці 3

$R_u(A)$	1.4012	1.4523	1.50279	1.5509	1.65028	1.7499	1.8507	2.3521
Δq_i	0.0988	0.06764	0.038	0.01064	-0.04332	-0.09424	-0.143	-0.35112
$D_i(ev)$	2.45927	2.37447	2.29533	2.2213	2.0866	1.9674	1.86107	1.465097

Таблиця 4

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Pb.

Параметри	Pb							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3,1	3,3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{меоп}(A)$	2.80057	2.90024	3.00345	3.1006	3.302	3.50032	3.7016	4.699
$R_u(A)$	1.400285	1.45012	1.50428	1.5503	1.651	1.75016	1.8508	2.3495
Δq_i	0.07695	0.046575	0.0162	0.011475	-0.06615	-0.1168	-0.1654	-0.3726
$D_i(ev)$	2.6984	2.5272	2.5185	2.43729	2.289562	2.15873	2.04204	1.60756

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук Bi-Te, Pb-Te та Pb-Bi то вони приведені в таблицях 5,6,7.

Таблиця 5

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Bi-Te.

Параметри	Bi-Te							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{меоп}(A)$	2.803	2.906	3.0048	3.106	3.303	3.502	3.702	4.707
$R_{ui}^{Bi}(A)$	1.438	1.488	1.536	1.584	1.681	1.775	1.871	2.347
$R_{ui}^{Te}(A)$	1.365	1.418	1.468	1.522	1.622	1.727	1.831	2.36
Δq_i	0.1152	0.08352	0.05472	0.02736	-0.0288	-0.0785	-0.126	-0.3355
$D_i(ev)$	2.6429	2.5664	2.4672	2.38814	2.24367	2.115826	2.00169	1.576

Таблиця 6

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Pb-Te.

Параметри	Pb-Te							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.804	2.904	2.998	3.104	3.302	3.504	3.7062	4.7037
$R_{ui}^{Pb}(A)$	1.392	1.4378	1.4827	1.531	1.6231	1.7163	1.8096	2.2635
$R_{ui}^{Te}(A)$	1.412	1.4662	1.5153	1.573	1.6771	1.7877	1.8966	2.4402
Δq_i	0.0868	0.0574	0.0290	-	-0.05455	-0.106	-0.1549	-0.36162
$D_i(ev)$	2.5718	2.4828	2.40	2.344	2.18132	2.05638	1.945	1.5291

Таблиця 7

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Pb-Bi.

Параметри	Pb-Bi							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.8028	2.90014	3.0014	3.11	3.306	3.5027	3.7051	4.704
$R_{ui}^{Pb}(A)$	1.3574	1.40464	1.4535	1.506	1.601	1.6952	1.7928	2.273
$R_{ui}^{Bi}(A)$	1.4454	1.4955	1.5479	1.604	1.705	1.8075	1.9123	2.451
Δq_i	0.104	0.0745	0.0447	0.01355	-0.0393	-0.0894	-0.1382	-0.3455
$D_i(ev)$	2.773	2.677	2.588	2.504	2.3528	2.2181	2.098	1.65148

В приведених таблицях значення коефіцієнтів C_1 і C_2 при розрахунках в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Обговорення результатів

Як слідує з результатів, приведених в таблиці 2 з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації, відповідних хімічних зв'язків зменшується, перерозподіл електронної густини в інтервалі міжатомних відстаней $3.1 \leq d_i \leq 3.3$ міняє знак. Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорами так і акцепторними. В свою чергу це підтверджує експериментально встановлений факт [14], що в сполуках вісмут має різні ступені окислення, які можуть приймати значення від -3 до +5 і можуть проявляти електронні властивості в

напівпровідникових розплавах як металізуючі рідини, напівметалічні рідини та напівпровідники з одно- та двобічним розташуванням [15].

Таким чином використання отриманих результатів досліджень електронних властивостей вісмуту дають можливість прогнозувати форму ліквідуса, а значить і тип плавлення отриманого матеріалу.

Що стосується телуру, то з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації хімічних зв'язків спадає, а перерозподіл електронної густини змінює знак, як і вісмут. Телур також може мати різний ступінь окислення +4, +6 та -2, має напівпровідникові властивості. В розплавах з вісмутом та свинцем веде себе як напівметалічна рідина.

Отримані в роботі результати розрахунків ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації добре узгоджуються з результатами термічного перегрупування атомів, при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку в системах *Bi-Te*, *Pb-Te* та *Pb-Bi*, що розширює технологічні можливості при розляді фазових перетворень, на які впливають такі фактори як руйнування існуючих зв'язків та утворення нових. Це дає можливість проводити розрахунки впливу складу на утворення зародків нової фази впливу розподілу фазових складових на фізичні властивості отримуваних матеріалів.

Висновки

1. Запропоновано метод побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів *Pb-Bi-Te* з використанням геометричних властивостей трикутника.
2. Побудована схема розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи в потрійних системах *Bi-Pb-Te*.
3. Проведено розрахунки ефективних радіусів ефективних зарядів, енергій дисоціації в потрійних системах *Bi-Pb-Te*.
4. Отримані результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії [3-5], [7] і можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі *Bi-Pb-Te*.

Література

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов. И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе *Bi₂Te₃*. – М: Наука, 1972. – 320 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1979. – 768 с.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Моделі хімічного зв'язку *Bi₂Te₃*// Термоелектрика. – 2017. – №3. – с. 13-22.
4. Belotskij D.P., Manik O.N. On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. №1. J. Thermoelectricity, (1996) №1, 21-47.
5. Belotskij D.P., D.P., Manik O.N. On the relationship of electronic properties and structures of

- melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts// J. Thermoelectricity, (1996). №2, 23-57.
6. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. Хімічний зв'язок та діаграми стану In-Cd-Sb// Термоелектрика. – 2021. – №2. – с. 32-42.
 7. Маник М.О. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. // Україна. Чернівці: Прут. – 1999. – С. 432.
 8. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – с. 14-28
 9. А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло Молекулярная модель и химическая связь телура // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – Т. 89, № 5-6. – С. 46 – 50.
 10. А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило Особливості хімічного зв'язку телуру // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 389 – 394.
 11. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211с.
 12. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М: Металлургиздат, 1962, т. 1,2.
 13. Приходько Э. В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1991. – №2 – С. 1–4.
 14. А.І. Гончаров, М.Ю. Корнілов. Довідник з хімії. // Україна, Київ: видавниче об'єднання “Вища школа”. -1974. -304с.
 15. Білоцький Д.П. Маник О.М. Про взаємозв'язок електронних властивостей і структури розплавів термоелектричних матеріалів з діаграмами стану. Класифікація електронних розплавів напівпровідників// Термоелектрика. – 2004. – №1. – с.33 – 48.

Надійшла до редакції: 20.09.2021

Маник О.М., канд. физ.-мат. наук, доцент¹
Маник Т.О., канд. физ.-мат. наук²
Билинский-Слотило В.Р., канд. физ.-мат. наук¹

¹Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина,
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, e-mail: slotulo@gmail.com

²Военно-технический университет им. Ярослава Домбровского,
ул. ген. Сильвестра Калицкого, 2, Варшава 46, 00-908, Польша,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРАВЛЯЕМЫХ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ *Bi-Pb-Te*

Разработан комплексный подход для построения теоретических моделей упорядоченных сплавов тройных систем перспективных термоэлектрических материалов. Представлены расчеты эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (нго) в системе Bi-Pb-Te в зависимости от межатомных расстояний. Методами триангуляции построена схема распределения фазовых областей и изотермические сечения в системе Bi-Pb-Te. На основе промежуточных бинарных соединений Pb-Te; Bi-Te; Pb-Bi.

Ключевые слова: теоретические модели, химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные радиусы, электронная плотность, энергия диссоциации, диаграммы состояния.

Manik O.M., *Cand. of Phys. and Math. Sciences, docent*¹

Manik T.O., *Cand. of Phys. and Math. Sciences*²

Bilynskyi-Slotylo V.R., *Cand. of Phys. and Math. Sciences*¹

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

²Yaroslav Dombrowski Military-Technical University, 2 gen. Sylwester

Kaliski str., Warsaw 46, 00-908, Poland, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF TERNARY SYSTEMS THERMOELECTRIC MATERIAL. 2. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Bi-Pb-Te*

A comprehensive approach has been developed for the construction of theoretical models of ordered alloys of ternary systems of promising thermoelectric materials. Calculations of effective radii, redistribution of electron density and dissociation energy of non-equivalent hybrid orbitals (NHO) in the Bi-Pb-Te system depending on interatomic distances are presented. Triangulation methods were used to construct the distribution scheme of phase areas and isothermal sections in the Bi-Pb-Te system based on intermediate binary compounds Pb-Te; Bi-Te; Pb-Bi.

Key words: theoretical models, chemical bond, non-equivalent hybrid orbitals, effective radii, electron density, dissociation energy, state diagrams.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikoviyie termoelektricheskiye materaily na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]*. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2017). Chemical bond models of Bi₂Te₃. *J. Thermoelectricity*, 3, 13-22.
4. Belotskiy D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
5. Belotskiy D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.
6. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. Chemical bond and diagrams of state of In-Cd-Sb. *J. Thermoelectricity*, 2, 32-42.
7. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidkhid v teoretychnomu materialoznavstvi. [Multi-factor approach in theoretical materials science]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
8. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered cadmium antimonide alloys. *J. Thermoelectricity*, 4, 14-28
9. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond of tellurium. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoi apparature*, 89 (5-6). pp. 46–50.
10. Ashcheulov A.A., Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of tellurium chemical bond. *Physics and Chemistry of Solid State*, 12 (2), 389 – 394.
11. Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy. [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod: Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
12. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov. [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, Vol.1,2 [in Russian].
13. Prikhodko E.V. (1991). On the relation between thermodynamic characteristics of ions with the parameters of their electronic structure. *Izvestia VUZ. Black metallurgy*, 2, 1–4.
14. Goncharov A.I., Kornilov M.Yu. (1974). *Chemistry handbook*. Kyiv: Vyshcha Shkola [in Ukrainian].
15. Bilotskii D.P., Manik O.M. (2004). On the relationship between electronic properties and structure
16. of melts of thermoelectric materials with state diagrams. Classification of electronic melts of semiconductors. *J. Thermoelectricity*, 1, 33 – 48.

Submitted: 20.09.2021