

УДК 537.32

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук ¹

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук ²

Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук ¹

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

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

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ВПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Cd-Zn-Sb*

Побудовано схему розподілу фазових областей в системі Cd-Zn-Sb на основі ізотермічних перерізів проміжних бінарних сполук Cd-Zn, Cd-Sb, Zn-Sb. Представлено результати розрахунків ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей в потрійній системі Cd-Zn-Sb.

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, діаграми стану, ефективні радіуси, енергії дисоціації, міжатомна взаємодія.

Вступ

Дана робота є продовженням розпочатих в [1] досліджень упорядковуваних сплавів антимонідів кадмію статистично-термодинамічними методами і присвячена побудові теоретичних моделей упорядковуваних сплавів потрійних систем та діаграм стану *Cd-Zn-Sb* з позицій хімічного зв'язку.

Необхідність проведення таких досліджень зумовлена тим, що природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в межах від металевого до іонного, ковалентного та проміжного в шаруватих підгратках.

В свою чергу, зміна хімічного зв'язку відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії, що в свою чергу пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах.

Однак слід зауважити, що послідовної теорії фазових перетворень ще немає. Саме тому в даній роботі було поставлено задачу: отримати теоретичні схеми діаграм стану потрійних систем *Cd-Zn-Sb* і провести розрахунки параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії.

Такий підхід дозволяє узагальнити експериментальні дані для бінарних діаграм стану (*Cd-Zn*, *Cd-Sb*, *Zn-Sb*) на випадок потрійних систем (*Cd-Zn-Sb*), а розрахунки параметрів хімічного зв'язку можуть бути використані для корегування фізико-хімічних властивостей отримуваних матеріалів.

Наявність такої інформації дає можливість наблизитися до розв'язків задач процесів плавлення та кристалізації потрійних систем.

Діаграми стану

Для розв'язку поставленої задачі необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану $Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$ [2], фізико-хімічних властивостей та теоретичних досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [3, 4].

Узагальнення результатів досліджень діаграм стану проводилось шляхом побудови ізотермічних перерізів ($Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$) та розв'язку оберненої задачі. Суть її полягає в тому, що на відміну від прямої задачі, коли дослідження складної системи проводиться шляхом її розбиття на більш прості, згідно встановлених правил та закономірностей, у випадку оберненої задачі вихідними даними було обрано елементи Cd , Zn , Sb та діаграми стану бінарних систем $Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$. Далі на основі проаналізованих закономірностей проводилась побудова складових частин потрійної системи $Cd-Zn-Sb$. Новим в дослідженні потрійних систем антимонідів кадмію та цинку було те, що для розв'язання поставленої задачі використано метод триангуляції, заснований на геометричних властивостях трикутника [5].

Цей математичний підхід дає можливість розв'язати ряд задач фізики, хімії, математики. Зокрема в хімії, при вивченні діаграм стану потрійних систем такий підхід дозволяє провести розподіл таких систем з урахуванням хімічної взаємодії між елементами Cd , Zn , Sb , що знаходяться у вершинах трикутника (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей), а параметри фазових перетворень знайти шляхом теоретичних розрахунків методами квантової хімії.

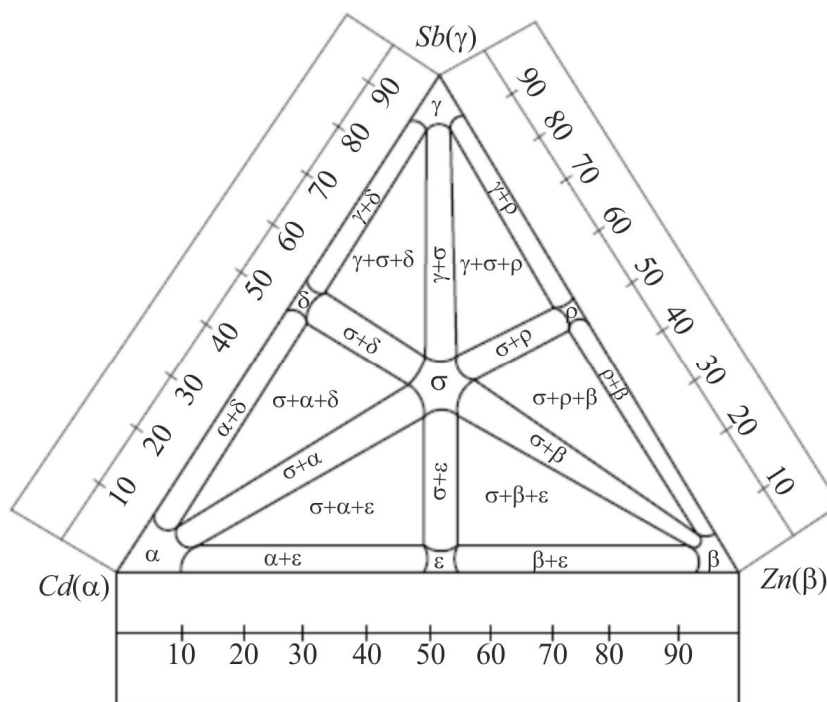


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей рівноваги $Cd-Zn-Sb$ у твердому стані.

При побудові теоретичної моделі *Cd-Zn-Sb* спочатку було дано аналіз бінарних діаграм стану і побудовано ізотермічні перерізи при різних температурах. Далі шляхом побудови конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в потрійних системах в областях рідина-кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати приведено на рис. 1 – рис. 4, де введено наступні позначення: α – тверда фаза на основі *Cd*; β – тверда фаза на основі *Zn*; γ – тверда фаза на основі *Sb*; ϵ – тверда фаза на основі бінарних систем *Cd-Zn*; ρ – тверда фаза на основі бінарних систем *Zn-Sb*; δ – тверда фаза на основі бінарних систем *Cd-Sb*; σ – тверда фаза на основі потрійної системи *Cd-Zn-Sb*. *L* – рідка фаза.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Cd-Zn-Sb* у твердому стані. Потрійна система *Cd-Zn-Sb* поділилась на шість впорядкованих потрійних підсистем. Це дозволило розглядати міжатомну взаємодію в конкретній підсистемі як з позицій діаграм стану, так і хімічного зв'язку.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300^\circ\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів *Cd*, *Zn*, *Sb* і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи *Cd-Zn*. Частину перерізу (35 %) *Cd-Zn* займає рідина *L*. Двофазна рівновага ($L + \alpha$), ($L + \epsilon$), здійснюється первинними кристаллами α і кристаллами ϵ (на основі сполук Cd_nZn_m) і рідиною. Трифазна рівновага ($L + \epsilon + \beta$) здійснюється первинними кристаллами β , кристаллами ϵ і рідиною.

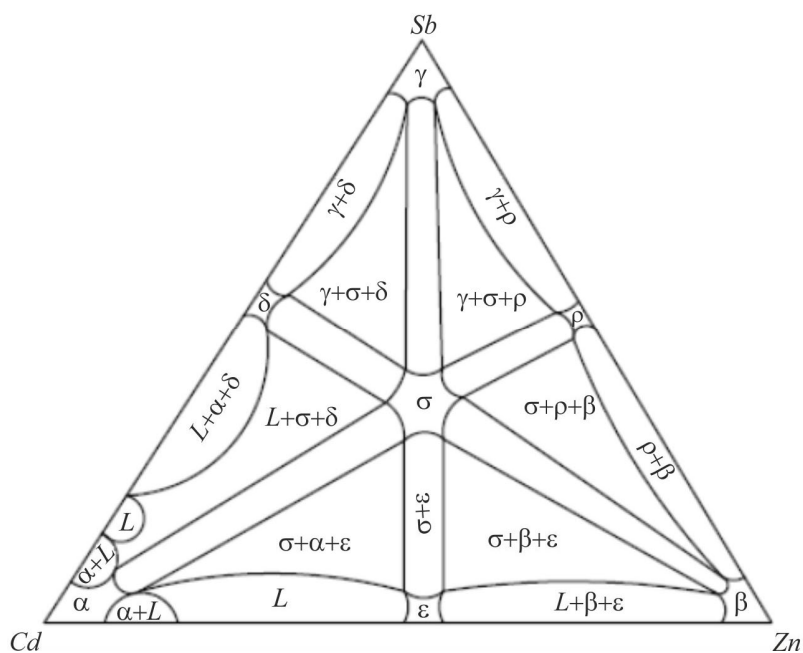


Рис. 2. Ізотермічний переріз *Cd-Zn-Sb* при $t = 300^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі 400°C , яка є нижчою за температуру плавлення *Zn* та *Sb*. Але вищою за температуру плавлення *Cd* (321°C). Більшу частину перерізу *Cd-Zn* займає рідина *L*, але на відміну від попереднього випадку, на перерізі присутні коноїдні трикутники з рівноважними фазами ($L + \epsilon + \delta$) та ($L + \epsilon + \rho$), які здійснюються кристаллами ($\epsilon + \delta$) та ($\epsilon + \rho$) на основі сполук *Cd-Sb* та *Zn-Sb* і рідиною *L*. Такий поділ потрійних систем на окремі участки подвійних діаграм стану дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву в залежності від ближнього порядку хімічного зв'язку.

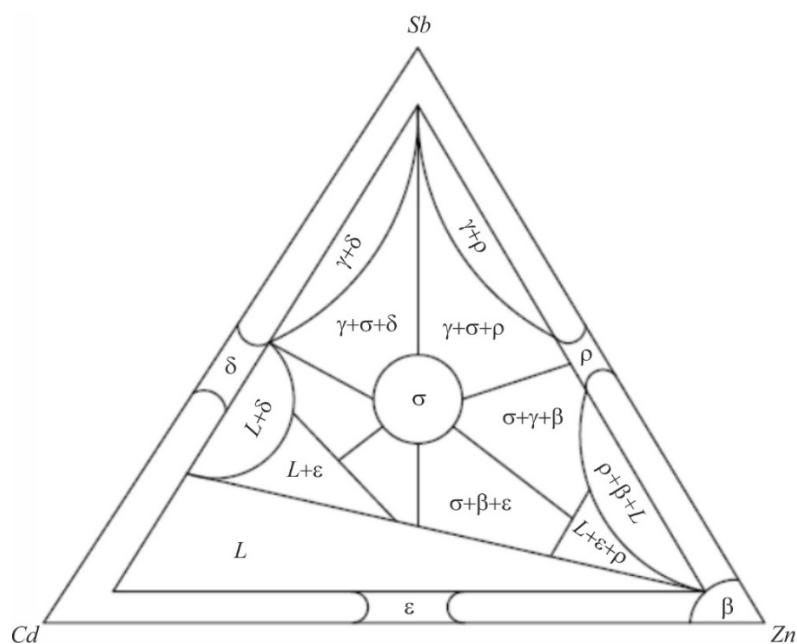


Рис. 3. Ізотермічний переріз Cd-Zn-Sb при $t = 400^{\circ}\text{C}$.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 500^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення Cd та Zn. Весь переріз Cd-Zn займає рідина, а на діаграмах Zn-Sb та Cd-Sb трифазні рівноваги представлені конодним трикутником із фазами ($L+\gamma+\rho$).

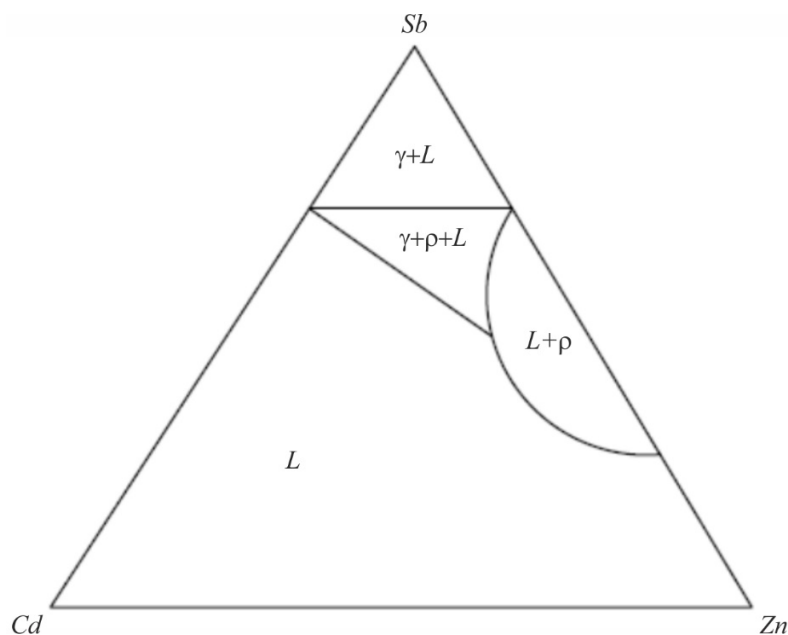


Рис. 4. Ізотермічний переріз Cd-Zn-Sb при $t = 500^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, приведені ізотермічні перерізи дають можливість:

1. Знайти межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал та між перетвореннями в твердому стані;
2. Розділити діаграми стану, що відповідають хімічним сполукам та твердим розчинам різних концентрацій і механічним сумішам;

3. Визначити кількісні співвідношення співіснуючих фаз;
4. Встановити структуру процесів охолодження і нагріву в залежності від ближнього порядку хімічного зв'язку.

Однак, необхідно мати на увазі, що результатів досліджень самих лише ізотермічних перерізів ще недостатньо для визначення температурних інтервалів фазових переходів в багатокомпонентних системах. Необхідні теоретичні розрахунки енергії міжатомної взаємодії в рідкій та твердій фазах, в залежності від міжатомних відстаней з позицій хімічного зв'язку.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів Cd-Zn-Sb

Сумісний розгляд методів експериментального та теоретичного підходів в кількісному методі розрахунку параметрів електронної будови речовини пов'язаний з появою якісно нових представлень, що не є результатом розвитку існуючих теорій, але й заперечують деякі з них.

Так утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних оболонок взаємодіючих атомів і приводить до необхідності використання ряду понять для їх описання. Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, цих понять та інших емпіричних критеріїв їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів.

Приведені в [6], рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків, що входять до складу потрійної системи Cd-Zn-Sb.

Аналітичні співвідношення, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії, приведені в [6], дали можливість записати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

$$D_{A-B}^0 = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{(\text{tg } \alpha_A + \text{tg } \alpha_B)} \right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (1)$$

де $R_{UA(B)}^0$ – радіус атомів $A(B)$ в незбудженому стані; $\text{tg } \alpha$ – відображає залежність іонного радіуса R_U від числа електронів на орбіталях зближуваних атомів; d_i – міжатомна відстань і-хімічного зв'язку; C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії; C_2 – коефіцієнт залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку.

Результат розрахунків приведені в таблиця 1 – 6. Значення коефіцієнтів C_1 і C_2 в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Таблиця 1

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Zn.

НГО Zn-Zn Параметри	Zn-Zn					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_U^{Zn}(\text{\AA})$	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	– 0.08	– 0.18	– 0.3	– 0.4	– 0.5	– 0.6
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	1.268	1.166	1.128	1.091	1.057	1.025

Таблиця 2

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Cd.

Параметри \ НГО Zn-Cd	Zn-Cd					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Cd}(\text{\AA})$	1.475	1.52	1.56	1.61	1.65	1.69
$R_{ij}^{Zn}(\text{\AA})$	1.325	1.38	1.44	1.49	1.55	1.61
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.1	- 0.025	- 0.15	- 0.28	- 0.4	- 0.52
$D(\varphi_i)$ ev	1.471	1.422	1.376	1.332	1.291	1.253

Таблиця 3

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Sb.

Параметри \ НГО Zn-Sb	Zn-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Zn}(\text{\AA})$	1.36	1.42	1.485	1.55	1.615	1.68
$R_{ij}^{Sb}(\text{\AA})$	1.44	1.48	1.515	1.55	1.585	1.62
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.25	- 0.12	- 0.25	- 0.4	- 0.52	- 0.65
$D(\varphi_i)$ ev	1.605	1.550	1.500	1.450	1.405	1.362

Таблиця 4

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Cd-Cd.

Параметри \ НГО Cd-Cd	Cd-Cd					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Cd}(\text{\AA})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.33	0.18	0.025	- 0.05	- 0.27	- 0.4
$D(\varphi_i)$ ev	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 5

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Sb-Sb.

Параметри \ НГО Sb-Sb	Sb-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_U^{Sb}(\text{\AA})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.2	0	-0.2	-0.39	-0.6	-0.75
$D(\varphi_i)$ ev	2.332	2.252	2.177	2.107	2.041	1.980

Таблиця 6

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Cd-Sb.

Параметри \ НГО Cd-Sb	Cd-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{\AA})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_U^{Cd}(\text{\AA})$	1.42	1.48	1.53	1.6	1.65	1.71
$R_U^{Sb}(\text{\AA})$	1.38	1.42	1.47	1.5	1.55	1.59
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.27	0.1	-0.06	-0.22	-0.4	-0.55
$D(\varphi_i)$ ev	2.061	1.989	1.922	1.859	1.800	1.746

Обговорення результатів

Як слідує з результатів, приведених в таблицях 1 – 2, з ростом міжатомних відстаней, енергія дисоціації відповідних хімічних зв'язків зменшується, а перерозподіл електронної густини в різних інтервалах міжатомних відстаней змінюється по-різному: в структурних різновидах Cd-Cd перерозподіл електронної густини міняє знак в інтервалі $3 \leq d_i \leq 3.1 \text{\AA}$; (Zn-Zn) для всіх відстаней $2.8 \leq d_i \leq 3.3 \text{\AA}$; (Cd-Zn) – змінює знак в інтервалі $2.8 \leq d_i \leq 2.9 \text{\AA}$; (Zn-Sb) – змінює знак в інтервалі $2.8 \leq d_i \leq 2.9 \text{\AA}$; (Cd-Sb) – змінює знак в інтервалі $2.9 \leq d_i \leq 3 \text{\AA}$.

Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорними так і акцепторними. Використання отриманих результатів дають можливість впливати на форму ліквідуса, а відповідно, і на фізико-хімічні властивості отримуваних матеріалів на основі Cd-Zn-Sb.

Крім того, отримані результати підтверджують той факт, що загальна діаграма Cd-Zn-Sb складається з трьох часткових діаграм стабільності рівноваги CdSb-ZnSb (Cd, Sb, Zn), трьох метастабільних Cd_4Sb_3 - Zn_4Sb_3 (Cd, Zn, Sb) і трьох метастабільних Cd_3Sb_2 - Zn_3Sb_2 (Cd, Zn, Sb) [7]. В цій системі можуть формуватися різні структурні стани розплавів. Тому вирішення задач технології та оптимізації матеріалів на основі Cd-Zn-Sb необхідно проводити з урахуванням

особливостей хімічного зв'язку як вихідних компонентів (*Cd*, *Zn*, *Sb*) так і проміжних систем (*Cd-Sb*, *Zn-Sb*, *Cd-Zn*).

Висновки

1. Запропонована методика та проведено побудову теоретичних моделей ближнього порядку розплавів з використанням методів триангуляції та ізотермічних перерізів в потрійних системах *Cd-Zn-Sb*.
2. Приведено розрахунки параметрів хімічного зв'язку в системах *Cd-Zn-Sb* в залежності від міжатомних віддалей і атомних характеристик вихідних компонентів.
3. Вперше показано, що перерозподіл електронної густини веде до утворення донорних та акцепторних хімічних зв'язків у розплавах.
4. Отримані результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії, оптимізують технологічні можливості синтезу метастабільних фаз матеріалів на основі *Cd-Zn-Sb* з прогнозованими параметрами.

Література

1. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Кристалічна структура та хімічний зв'язок *Cd-Sb-Zn* // Термоелектрика. – 2017. – №5. – С. 32 – 38.
2. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed.* New York: McGraw-Hill, p. 118.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – С. 14 – 30.
4. Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Структурно-енергетичні уявлення хімічного зв'язку кадмію та цинку // Металлофіз. Нові технол. – 2011. – Т. 33, № 7. – С. 959 – 967.
5. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211с.
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. Дремлюженко С.Г. Системи з урахуванням *CdSb*. Діаграми стану, отримання та властивості сплавів // Чернівці «Рута». – 2002. – 128 с.

Надійшли до редакції: 17.02.2023.

Manyk O.M., *Cand.Sc (Phys-Math)*¹
Manyk T.O., *Cand.Sc. (Phys-Math)*²
Bilynskiy-Slotylo V.R., *Cand.Sc. (Phys-Math)*¹

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiy str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

²Military University of Technology Jaroslaw Dombrowski, str. gene Sylwester Kaliskiego, 2,
Warsaw 46, 00-908, Poland,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF TERNARY SYSTEMS OF THERMOELECTRIC MATERIALS. 3. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Cd-Zn-Sb*

A diagram of the distribution of phase regions in the Cd-Zn-Sb system was constructed based on the isothermal sections of intermediate binary compounds Cd-Zn, Cd-Sb, and Zn-Sb. The results of calculations of effective radii, electron density redistribution and dissociation energy of non-equivalent chemical bonds depending on interatomic distances in the Cd-Zn-Sb ternary system are presented.

Key words: theoretical models, chemical bond, state diagrams, effective radii, dissociation energies, interatomic interaction.

References

1. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2017). Crystalline structure and chemical bond of *Cd-Sb-Zn*. *J. Thermoelectricity*, 5, 32-38.
2. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 118.
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered alloys of cadmium antimonide. *J. Thermoelectricity*, 4, 4 – 30.
4. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2011). Structural-energetic representations of chemical bond between cadmium and zinc. *Metal Physics and Advanced Technologies*, 33 (7), 959 – 967.
5. Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy. [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod: Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
6. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 1. Chemical bond and diagrams of state of *In-Cd-Sb*. *J. Thermoelectricity*, 2, 32 – 42.
7. Dremluzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb. Diagrammy sostoianiia, polucheniiie i svoistva splavov. [Systems on the basis of CdSb. Diagrams of state, fabrication and properties of alloys]*. Chernivtsi: Ruta.

Submitted: 17.02.2023.