

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук ¹

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук ²

Білінський-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.

4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Bi-Cd-Sb*

*Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем на основі *Bi-Cd-Sb*. Побудовано схему розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи на основі проміжних бінарних сполук *Bi-Cd*, *Bi-Sb*, *Cd-Sb* в системі *Bi-Cd-Sb*. Представлено розрахунки ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей в потрійній системі *Bi-Cd-Sb*.*

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

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 сплавів [2]. Природа хімічного зв'язку в таких сплавах змінюється в межах від металевого до іонного, ковалентного та проміжного.

Враховуючи також, що пошук нових термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем, особливо актуальним стає дослідження потрійних систем на основі *Bi-Cd-Sb*, як з позицій хімічного зв'язку, так і з позицій діаграм стану. Це дасть можливість не лише встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграми плавлення), а й передбачити випадки інконгруентного плавлення.

У зв'язку з цим вибір вісмуту, як складового компонента *Bi-Cd-Sb* був не випадковим. Вісмут у сполуках може мати різні ступені окиснення (від -3 до $+5$) [3]. Крім того, згідно з діаграмою стану (*Bi-Sb*), обидва компоненти (*Bi* і *Sb*) необмежено розчинні в рідкому та твердому станах і не утворюють хімічних сполук. В той же час діаграми стану *Cd-Sb* і *Bi-Cd* – це діаграми з евтектикою, де можуть бути утворені як сполуки так і тверді розчини [4]. У відповідності з приведеним вище, було поставлено задачу: провести розрахунки параметрів

хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей та побудувати схеми розподілу фаз в системі *Bi-Cd-Sb*.

Теоретичні моделі діаграм стану

Дана робота присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем на основі *Cd-Bi-Sb*. Новим в дослідженні антимонідів вісмуту та кадмію було те, що для розв'язання поставленої задачі використано метод рівноваг на основі геометричних властивостей трикутника – метод триангуляції [5].

При побудові теоретичних моделей такий підхід дозволив узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних систем *Cd-Bi*, *Bi-Sb* та *Cd-Sb*; фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів. Далі шляхом побудови конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення та межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення.

Отримані результати приведені на рис. 1 – 4, де введено наступні позначення:

α – тверда фаза на основі *Cd*;

β – тверда фаза на основі *Bi*;

γ – тверда фаза на основі *Sb*;

ϵ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Cd-Bi*;

ρ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Bi-Sb*;

δ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Cd-Sb*;

σ – тверда фаза на основі потрійної системи *Bi-Cd-Sb*.

L – рідина.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Cd-Sb-Bi* у твердому стані. Це дало можливість зробити поділ потрійної системи *Cd-Bi-Sb* на шість впорядкованих потрійних підсистем і розглянути питання міжатомної взаємодії як з позицій діаграм стану, так і хімічного зв'язку.

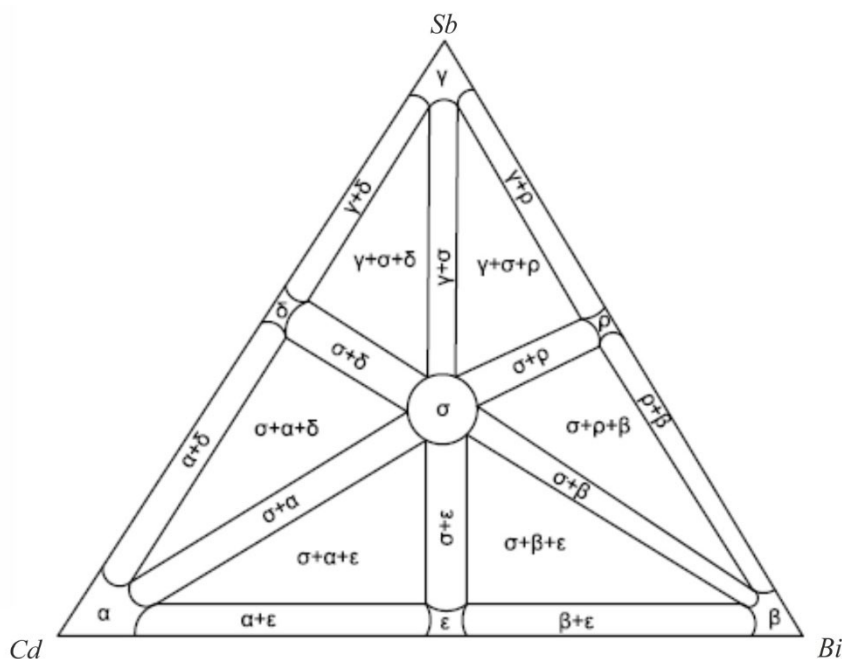


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Cd-Bi-Sb*.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ця температура є нижчою за температуру плавлення вихідних компонентів Bi , Cd та Sb і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи $Bi-Cd$ ($E_1 = 144\text{ }^{\circ}\text{C}$). Частину перерізу $Cd-Bi$ займає рідина L , а двофазна рівновага $(L + \alpha)$, $(L + \epsilon)$, $(L + \beta)$ здійснюється первинними кристалами α і β , а також ϵ -кристалами (на основі сполук Cd_nBi_m).

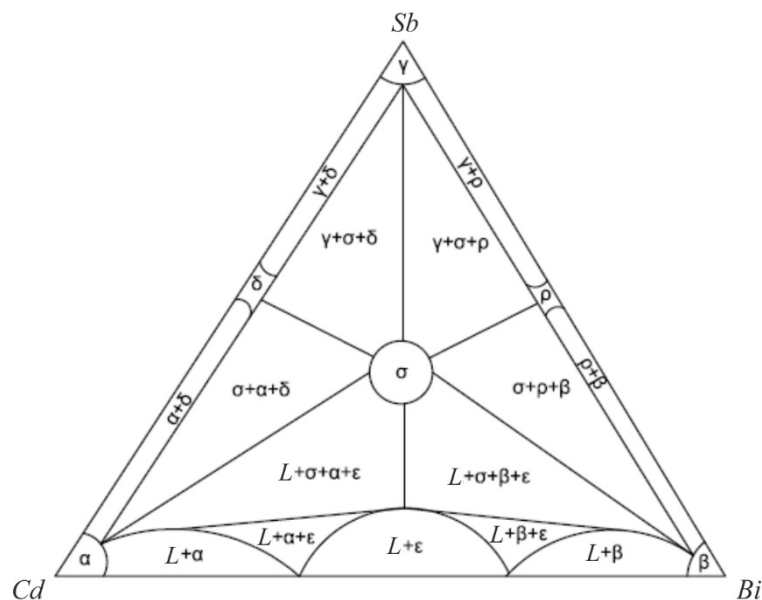


Рис. 2. Ізотермічний переріз $Cd-Bi-Sb$ при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На відміну від попереднього випадку, на перерізі присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $(L + \alpha + \epsilon)$ та $(L + \epsilon + \beta)$, які здійснюються первинними кристалами α , β , ϵ (на основі сполук Cd_nSb_m та Bi_kSb_l) і рідиною L . Саме такий поділ потрійних систем на окремі сектори подвійних діаграм стану дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення та процесів формування ближнього порядку хімічного зв'язку.

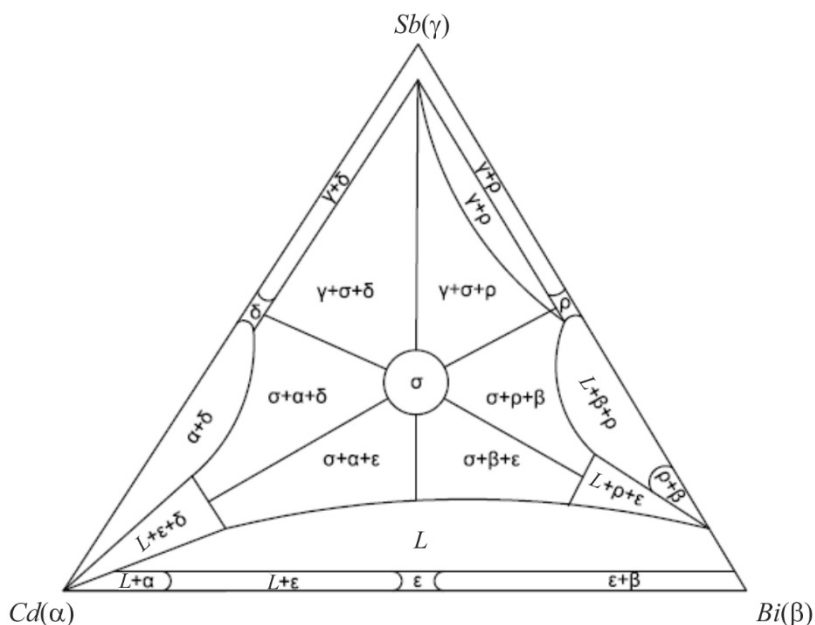


Рис. 3. Ізотермічний переріз $Cd-Bi-Sb$ при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є вищою за температуру плавлення вісмуту і нижчою від температури плавлення кадмію та сурми. В цьому випадку більшу частину перерізу Cd-Bi займає рідина L , а на зміну рівноважним фазам з конодними трикутниками $(L + \epsilon + \alpha)$ і $(L + \beta + \epsilon)$ приходять фази з конодними трикутниками $(L + \epsilon + \delta)$ і $(L + \epsilon + \rho)$, а це вже дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву з використанням діаграм стану бінарних сплавів.

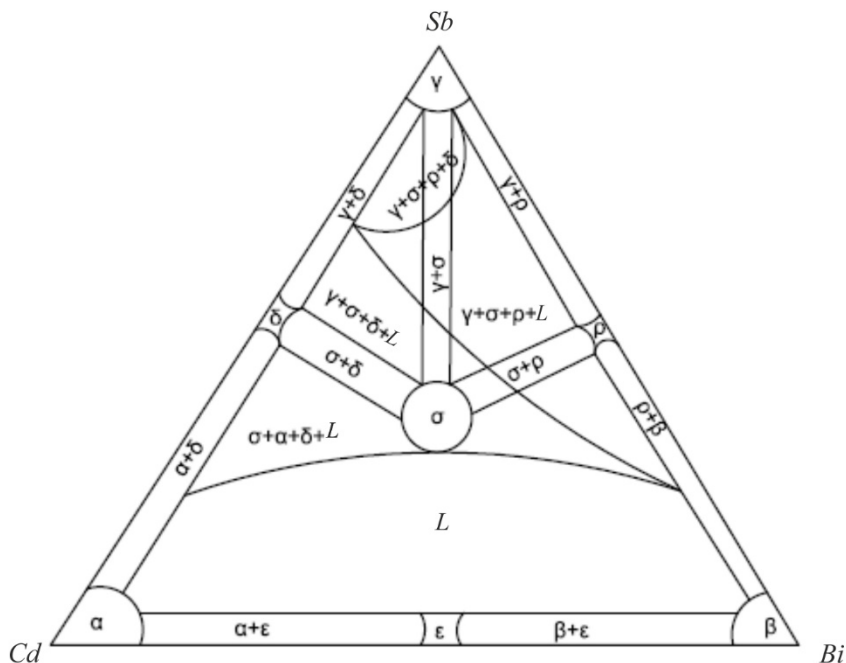


Рис. 4. Ізотермічний переріз Cd-Bi-Sb при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є вищою за температуру плавлення вихідних компонентів кадмію та вісмуту і дає можливість досліджувати процеси охолодження і нагріву потрійних сполук твердих розчинів в залежності від складу, хімічного зв'язку, технологічних параметрів.

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

1. Зробити поділ потрійної системи Cd-Bi-Sb на шість впорядкованих підсистем і розглядати питання міжатомної взаємодії з позицій діаграм стану та хімічного зв'язку.
2. Встановити взаємозв'язок між рівновагою фаз в областях рідина-кристал та перетвореннями в твердому стані.
3. Розмежувати діаграми стану евтектичного та перитектичного типу.

При цьому слід відзначити, що лише самі ізотермічні зрізи ще не вказують чисельних значень температур фазових переходів в багатокомпонентних системах. В таких випадках додатково застосовують методи розрахунку міжатомної взаємодії з позицій хімічного зв'язку.

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

Поєднання методів експериментального та теоретичного підходів в кількісному методі розрахунку параметрів електронної будови речовини пов'язане з переглядом системи поглядів на міжатомну взаємодію, з появою якісно нових, нестандартних представлень, що не є результатом розвитку різних напрямків існуючих теорій, але й заперечують деякі з них. Шлях до розв'язку задачі пролягає лише через об'єктивний аналіз емпіричного матеріалу [6].

Основи такого аналізу були закладені Менделєєвим при відкритті періодичного закону. Однак отримати на сучасному етапі якісно нові висновки опираючись при узагальненні дослідних даних лише на систему нейтральних незбуджених атомів, неможливо. Потрібен подальший розвиток теорії періодичної системи з урахуванням квантової природи атомів, взаємозв'язку фізико-хімічних властивостей елементів таблиці Менделєєва з будовою їх електронних оболонок, з властивостями і електронною структурою утворюваних ними сполук в залежності від числа електронів n на орбіталях взаємодіючих атомів.

Аналіз різнобічної емпіричної інформації про властивості атомів та їх іонів показав, що зв'язати їх воедино і узагальнити можна, вивісивши представлення про ефективні іонні радіуси R_U . Системи рівнянь, що пов'язують величину R_U з електронною густиною на орбіталях атомів дозволяють розрахувати перерозподіл електронної густини на гібридних орбіталях і подолати труднощі сучасних теорій міжатомної взаємодії [7].

Найбільш корисним при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок R_U з n виявився взаємозв'язок $\lg \alpha = \frac{\Delta \log R_U}{\Delta n}$ і електронегативності, фіксуючи положення прямих в координатах $\log R_U = f(n)$.

Добре узгодження комплексу дослідних даних з величинами R_U та $\lg \alpha$ дає постульована залежність:

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

де R_U^0 – радіус атомів в незбудженому стані; x – валентність.

Корисність таких рівнянь визначається тим, наскільки їх використання дозволяє отримати досить точний і фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії. Наявність мінімальної міжатомної відстані d_{min} при утворенні хімічного зв'язку і двох можливих значень Z_{ef} для міжатомних відстаней $d_i > d_{min}$ з позицій кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності та ковалентності.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані між атомами А і В менші від значення d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах залежності ефективних зарядів Z_{ef} від міжатомних відстаней неможливо. Подолати труднощі можна, перевівши кристалохімічну систему на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що в зоні зв'язуючих локалізованих орбіталей сферична симетрія електронної густини порушена і для $d_i > d_{min}$ утворення зв'язків (А-В) супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донором.

Таким чином при $d_i \neq d_{min}$ ефективні значення зарядів мають змінюватися. Вилучення $(+\Delta e)$ електронів чи їх локалізація $(-\Delta e)$ змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_i = d_{min}$, тобто $Z_{ef}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta e}{Z}\right)$.

При такому підході система рівнянь типу (1) 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 дисоціації хімічних зв'язків D_i набуває виду:

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

де $R_{UA(B)}^0$, R_{UB}^0 – як і раніше радіуси атомів в незбудженому стані;

R_{UA} , R_{UB} – ефективні радіуси іонів атомів А, В;

d_i – міжатомна відстань i -зв'язку;

i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках;

C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електронвольтах);

C_2 – залежить від типу кристалічної структури (безрозмірний).

Враховуючи приведені зауваження, в даній роботі були проведені розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації для хімічних зв'язків φ_i на різних міжатомних відстанях d_i , різних структурних модифікацій $Bi-Cd-Sb$. В приведених таблицях 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 Bi-Bi.

Параметри \ НГО Bi-Bi	Bi-Bi					
	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
$R_{ij}^{Bi}(\text{\AA})$	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	+ 0.85	+ 0.7	+ 0.5	+ 0.3	+ 0.1	– 0.1
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.854	2.755	2.663	2.577	2.497	2.421

Таблиця 2

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
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 3

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
$R_{ij}^{Sb}(\text{\AA})$	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
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.232	2.252	2.177	2.107	2.041	1.980

Таблиця 4

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

Параметри \ НГО Cd-Bi	Cd-Bi					
	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
$R_U^{Cd}(\text{\AA})$	1.32	1.37	1.43	1.49	1.54	1.60
$R_U^{Bi}(\text{\AA})$	1.48	1.53	1.57	1.61	1.66	1.70
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.62	0.42	0.25	0.07	- 0.1	- 0.2
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.256	2.179	2.108	2.042	1.979	1.920

Таблиця 5

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

Параметри \ НГО Bi-Sb	Bi-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
$R_U^{Bi}(\text{\AA})$	1.49	1.54	1.58	1.64	1.69	1.74
$R_U^{Sb}(\text{\AA})$	1.31	1.36	1.42	1.46	1.51	1.56
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.57	0.35	0.2	- 0.05	- 0.25	- 0.45
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.568	2.480	2.396	2.322	2.250	2.182

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
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	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 інтервалі міжатомних відстаней $3 \leq d_i \leq 3.1$ в структурних різновидах Bi-Sb міняє знак. Аналогічно ведуть себе і структурні різновиди Bi-Cd, але вже в інших інтервалах $3.1 \leq d_i \leq 3.2$.

Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорними так і акцепторними. Це підтверджує експериментально встановлений факт [3], що в сполуках вісмут має різні ступені окиснення від - 3 до + 5.

Використання отриманих результатів досліджень дають можливість прогнозувати форму ліквідусу, а значить і тип плавлення та перегрупування атомів в розплавах [8] отриманого матеріалу.

Висновки

1. Побудована схема розподілу фазових областей *Bi-Cd-Sb*.
2. Досліджено ізотермічні перерізи *Bi-Cd-Sb* при різних температурах, що дозволили зробити поділ потрійної системи *Cd-Bi-Sb* на шість впорядкованих підсистем і розглядати міжатомну взаємодію з позицій діаграм стану та хімічного зв'язку.
3. Проведені розрахунки параметрів хімічного зв'язку в потрійних системах *Bi-Cd-Sb* в залежності від міжатомних відстаней для різних структурних модифікацій.
4. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів нових матеріалів на основі *Bi-Cd-Sb*.

Література

1. Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Marenkin S.F. (2003). Cadmium Antimonide: chemical Bonding and Technology. *Inorganic Materials*, 39 (2), 59 – 67.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Моделі хімічного зв'язку *Bi₂Te₃*. // Термоелектрика. – 2017. – №3. – С. 13 – 22.
4. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 118.
5. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
6. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві // Україна, Чернівці: Прут. – 1999. – 432 с.
7. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – С. 14 – 28.
8. Єрмоєнко О.І., Маник О.М., Раранський М.Д. Дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів системи *CdSb-ZnSb*. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. 2005. Випуск 268. С. 109 – 112.

Надійшла до редакції: 26.04.2023.

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

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine;

e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

² Military 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.

4. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Bi-Cd-Sb*

A comprehensive approach has been developed for the construction of theoretical models of ordered alloys of ternary systems based on Bi-Cd-Sb. A diagram of distribution of phase regions and isothermal sections based on intermediate binary compounds Bi-Cd, Bi-Sb, Cd-Sb in the Bi-Cd-Sb system have been constructed. Calculations of effective radii, redistribution of electron density and dissociation energy of non-equivalent chemical bonds depending on interatomic distances in the Bi-Cd-Sb ternary system are presented.

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

References

1. Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Marenkin S.F. (2003). Cadmium Antimonide: chemical Bonding and Technology. *Inorganic Materials*, 39 (2), 59 – 67.
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2017). Models of Bi_2Te_3 chemical bond. *J. Thermoelectricity*, 3, 13 – 22.
4. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 118.
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. (1999). *Bahatofactoryi pidhid v teortetychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials science]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
7. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered alloys of cadmium antimonide. *J. Thermoelectricity*, 4, 4 – 30.
8. Yeryomenko O.I., Manyk O.M., Raranskyi M.D. (2005). Study of chemical bonding features in solid solution crystals of the $CdSb-ZnSb$ system. *Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 268, 109 – 112.

Submitted: 26.04.2023.