

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.

5. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Cd-Sb-Te*

Розроблено теоретичні моделі впорядковуваних сплавів перспективних термоелектричних матеріалів потрійних систем на основі Cd-Sb-Te. Методами оберненої триангуляції побудовано ізотермічні перерізи та схеми розподілу фазових областей в потрійних системах з використанням бінарних діаграм стану вихідних компонентів (Cd-Sb; Cd-Te; Sb-Te). Представлено розрахунки ефективних радіусів міжатомної взаємодії, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації відповідних хімічних зв'язків, що формують кристалічну структуру Cd-Sb-Te в залежності від міжатомних віддалей.

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

Вступ

Потрійні системи телуридів та антимонідів все більше привертають увагу термоелектриків [1]. Це зумовлено наявністю ряду концентраційних та структурних особливостей в таких системах. Зі зміною концентрації вихідних елементів утворюються тверді фази змінного складу з кристалічною структурою від щільно упакованих кристалічних ґраток до шаруватих структур. Хімічний зв'язок в таких системах змінюється від металевого (у вихідних компонентів) до ковалентного (в сполуках) та проміжного (в твердих розчинах). Це приводить до фазових перетворень, процесів упорядкування в розплавах і сплавах, що формують фізико-хімічні властивості отримуваних матеріалів [2], [3]. При цьому всі технологічні питання синтезу нових матеріалів на основі потрійних систем доводиться розв'язувати експериментально. Причиною є те, що потрійні системи складні, нелінійні, а відомі розроблені теоретичні підходи для задач фазових перетворень простих систем уже не виявляють умов появи потрійних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку. Послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає.

Саме тому для вирішення технологічних питань в потрійних системах необхідні нові підходи для вирішення задач комплексного, багатofакторного характеру. Їх розв'язок не під

силу окремим дисциплінам. Багатомірне осмислення цієї обставини вимагає нетрадиційного розуміння теорії і способів її застосування в цьому аналізі.

Особливої актуальності набуває питання яким чином загальні принципи можна плідно використати для аналізу реальних систем, для розв'язання конкретних, багатофакторних задач [4], [5].

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 термодинамічного, статистичного, квантово-механічного підходів з урахуванням хімічного зв'язку.

Особливістю такого підходу є те, що ряд розглядуваних факторів пов'язані між собою і їх вплив на властивості досліджуваних матеріалів виявляється опосередковано через параметри теоретичних моделей. В цьому випадку розглядуваний підхід дозволяє розв'язувати обернену задачу як на кожному етапі зокрема, так і в цілому. При цьому в якості початкових умов вибирають значення параметрів фізичних величин, які мають мати отримувані матеріали, а результатом досліджень мають бути технологічні параметри режимів отримання цих матеріалів. Наявність такої інформації дає можливість описати теоретично процеси плавлення та кристалізації в потрійних системах *Cd-Sb-Te* та оптимізувати синтез нових матеріалів на їх основі.

Теоретичні моделі діаграм стану

При побудові теоретичної моделі *Cd-Sb-Te* необхідно було узагальнити результати досліджень фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів [6 – 8]. Наступний етап досліджень присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку шляхом аналізу міжатомної взаємодії у вихідних компонентах, бінарних системах вихідних компонентів (*Cd-Sb*; *Cd-Te*; *Sb-Te*) та ізотермічних перерізах потрійних систем *Cd-Sb-Te* при різних температурах.

Результати теоретичних досліджень особливостей хімічного зв'язку кадмію приведені в роботі [6]. Аналіз різнобічної інформації про кристалічну структуру, термодинамічні та квантові закономірності кадмію дав можливість встановити теоретичну модель хімічного зв'язку, визначити силові постійні мікроскопічної теорії, характеристичні температури, що необхідно враховувати при виборі технологічних рішень для отримання нових термоелектричних матеріалів на основі кадмію.

Наступний складовий елемент потрійної системи *Cd-Sb-Te* – сурма. Цей елемент може бути як складовим компонентом багатьох бінарних напівпровідникових сполук, так і широко використовуватись в якості легуючої добавки. Підвищена цікавість до цього елемента зумовлена наявністю в ньому поліморфних перетворень – його здатність співіснувати в декількох структурних формах при одному хімічному складі. Розв'язання проблеми поліморфних перетворень з позицій хімічного зв'язку веде до появи нових технологічних підходів отримання високоякісних матеріалів. У зв'язку з цим в роботі [7] були проведені дослідження особливостей хімічного зв'язку та можливостей застосування сурми в подальших технологічних розробках нових термоелектричних матеріалів. Аналіз кристалічної структури приведений в [7], показав, що в сполуках сурма проявляє ступінь окиснення – 3, + 3, + 5. Сурма також відома в чотирьох металічних алотропних (існуючих при різних тисках), та в трьох аморфних модифікаціях. При звичайних умовах стійкою є лише кристалічна ромбоєдрична структура. Існує також гексагональна модифікація сурми. Фізична природа їх виникнення ще не визначена.

Високочисті монокристали сурми пластичні при 293 К та крихкі при 233 К. В залежності від технології виготовлення ці матеріали характеризуються різними значеннями фізико-хімічних параметрів. Дослідження особливостей хімічного зв'язку і поліморфних модифікацій сурми [7] показали, що в інтервалі 200 – 1000 К розглянуті модифікації характеризуються наявністю тонкої структури хімічного зв'язку з нееквівалентними міжатомними відстанями. При цьому температура формування першої складової хімічного зв'язку гексагональної модифікації $T_{\text{гекс}}^{(1)}$ і температура плавлення $T_{\text{пл}}$ співпадають ($T_{\text{пл}} = T_{\text{гекс}}^{(1)} = 903 \text{ K}$). У випадку ромбоїдричної модифікації температура $T_{\text{ромб}}^{(1)}$ перевищує $T_{\text{пл}}$ і перша складова хімічного зв'язку формується в рідкій фазі з перегрівом. Це означає, що синтез нових матеріалів на основі сурми необхідно проводити з урахуванням тонкої структури хімічного зв'язку.

Завершує розгляд вихідних компонент досліджуваної потрійної системи – телур. Різнобічні дослідження телуру проведені в роботі [8], де приведено огляд експериментальних та теоретичних робіт, розглянуто кристалічну структуру, силові та енергетичні параметри телуру з позицій хімічного зв'язку. Відзначено, що телур – типічний розсіяний елемент. Має вісім стабільних і біля двадцяти нестійких штучно отриманих ізотопів. Телур знаходиться в VI групі і V періоді між селеном і полонієм, з якими подібний, хоча селен являється металоїдом, а полоній – металом. По періоду телур розміщений між сурмою та йодом, з яких сурма – метал, а йод – металоїд.

Телур відноситься до напівпровідникових речовин і кристалізується в гексагональній системі, утворюючи спіральні ланцюжки. Атоми телуру в ланцюжках мають ковалентний зв'язок, а між собою ланцюжки зв'язані силами металевого характеру. Таке якісне описання хімічного зв'язку дає можливість пояснити деякі фізичні властивості телуру. Однак, для отримання матеріалів з заданими властивостями необхідні розрахунки технологічних параметрів з позицій хімічного зв'язку. Тому в [8] були проведені комплексні дослідження динаміки формування хімічного зв'язку з використанням методів теорії коливань, теорії пружності та молекулярних моделей.

Таким чином проведені в [8] дослідження показали, що телур володіє складною гексагональною кристалічною структурою, характеризується п'ятьма різними міжатомними віддальми та послідовною структурою плавлення та кристалізації. Встановлено, що ріст відношення параметрів гексагональної структури c/a викликає перерозподіл електронної густини таким чином, що d -оболонки починають приймати участь у формуванні хімічного зв'язку процесів кристалізації і плавлення шляхом утворення «нових» та знищення «старих» хімічних зв'язків телуру. Крім того, встановлено, що вибір конкретних значень характеристичних частот і відповідних їм температур дають можливість не лише управляти динамікою формування хімічного зв'язку телуру, а й якістю отримуваних матеріалів на основі телуру, за рахунок вибору складу та структури вихідних компонентів.

Наступний етап досліджень присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку вихідних компонентів при переході до структур подвійних сплавів [9] та гетерогенних рівноваг [10] потрійних систем.

Для опису залежності температур первинної кристалізації від складу подвійних систем використовувались діаграми стану Cd-Sb , Cd-Te , Sb-Te [9] приведені на рис. 1.

При побудові схеми розподілу фазових областей Cd-Sb-Te використовувались методи триангуляції [10] та розрахунки параметрів хімічного зв'язку квантово-хімічними методами [4, 5].

Із аналізу приведених на рис. 1 діаграм стану слідує, що сурма в сполуках з кадмієм та телуrom веде себе подібно, має подвійну евтектику, а сполука Cd-Te плавиться конгурентно при 1098°C і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами.

Залежність температури плавлення від тиску свідчить, що з підвищенням тиску температура плавлення знижується до 996 °С, а в потрійній точці відбувається перехід структури сфалериту в структуру типу $NaCl$. В подальшому з підвищенням тиску температура плавлення починає зростати [2, 3]. Причина такої поведінки в системі $Cd-Te$ не встановлена.

Аналізуючи діаграму стану $Sb-Te$ слід відмітити наявність неперервних твердих розчинів між сурмою і Sb_2Te_3 при повільному охолодженні. При швидкому охолодженні розплаву перитектичні реакції з утворенням твердих розчинів не встигають пройти, із розплаву кристалізується нерівноважна евтектика – неперервні тверді розчини $Sb-Sb_2Te_3$ відсутні.

З усіх складових найбільш вивченим вважається антимонід кадмію. В роботах [2, 3] систематизовані і узагальнені публікації по властивостях $Cd-Sb$, приведені діаграми стану, відомості про фазові перетворення; фізико-хімічні взаємодії компонентів в рідкому і твердому станах. При дослідженні властивостей $Cd-Sb$ біля температури плавлення на термограмах виявлено крім теплового ефекту при 456 °С, що відповідає плавленню $Cd-Sb$, ще один при 464 °С, який супроводжується різким ростом електропровідності і зумовлений змінами в ближньому порядку і переходом його з напівпровідникового в металевий стан. Причиною появи таких ефектів можуть бути особливості кристалічної будови $Cd-Sb$ і пересичення фази сурмою, що приводить до пониження температури плавлення. На основі даних про формування в системі $Cd-Sb$ поліморфних сполук було зроблено висновки, що в системі $Cd-Sb$ існує лише одна стабільна $Cd-Sb$ і дві нестабільних – Cd_4Sb_3 Cd_3Sb_2 сполуки, яким відповідають одна стабільна і дві метастабільні діаграми стану. Ближній порядок, що відповідає молекулам $CdSb$ існує лише до 500 °С. В рідких сплавах системи $Cd-Sb$ відбувається незворотній процес перебудови структури ближнього порядку в послідовності $CdSb \rightarrow Cd_4Sb_3 \rightarrow Cd_3Sb_2$, який залежить від термообробки. Ця інформація, як і приведені вище дані, отримані експериментально. В той же час, як будуть взаємодіяти вихідні компоненти в потрійних системах $Cd-Sb-Te$, якими будуть області екстремальних точок залежності температури первинної кристалізації від складу, якими будуть координати потрійних евтектик концентраційного трикутника – відповіді з позицій хімічного зв'язку ще нема. Дана робота є продовженням комплексних досліджень [3-8] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем $Cd-Sb-Te$. Новим в дослідженні антимонідів та телуридів було використання методу заснованого на використанні геометричних властивостей трикутника [10]. Цей математичний підхід – метод триангуляції використовується в хімії при вивченні діаграм стану потрійних систем і дозволяє провести їх розподіл на більш прості бінарні з урахуванням хімічної взаємодії.

В даній роботі розв'язується обернена задача триангуляції: по експериментально встановлених і приведених в [9] діаграмах стану подвійних сплавів з урахуванням хімічної взаємодії (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей) між елементами Cd , Sb , Te , що знаходяться у вершинах трикутника, побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів в системі $Cd-Sb-Te$, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії [4, 5]. Далі було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал. Отримані результати приведено на рис 1 – 4, де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі Cd ;
- β – тверда фаза на основі Te ;
- γ – тверда фаза на основі Sb ;
- ε – тверда фаза на основі $Cd-Te$;

ρ_1 – тверда фаза на основі $Sb_{0.7}Te_{0.3}$;

ρ_2 – тверда фаза на основі $Sb_{0.4}Te_{0.6}$;

ρ_3 – тверда фаза на основі $Sb_{0.1}Te_{0.9}$;

δ – тверда фаза на основі $Cd-Sb$;

δ_1 – тверда фаза на основі $Cd_{0.9}Sb_{0.1}$;

δ_2 – тверда фаза на основі $Cd_{0.42}Sb_{0.58}$;

σ – тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки $Cd-Sb-Te$;

L – рідина.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей $Cd-Sb-Te$ у твердому стані. Прослідковується поділ потрійної системи $Cd-Sb-Te$ на десять впорядкованих потрійних підсистем. Це дає можливість розглядати питання міжатомної взаємодії як з позицій стабільних та метастабільних фаз діаграм стану, так і хімічного зв'язку і температури.

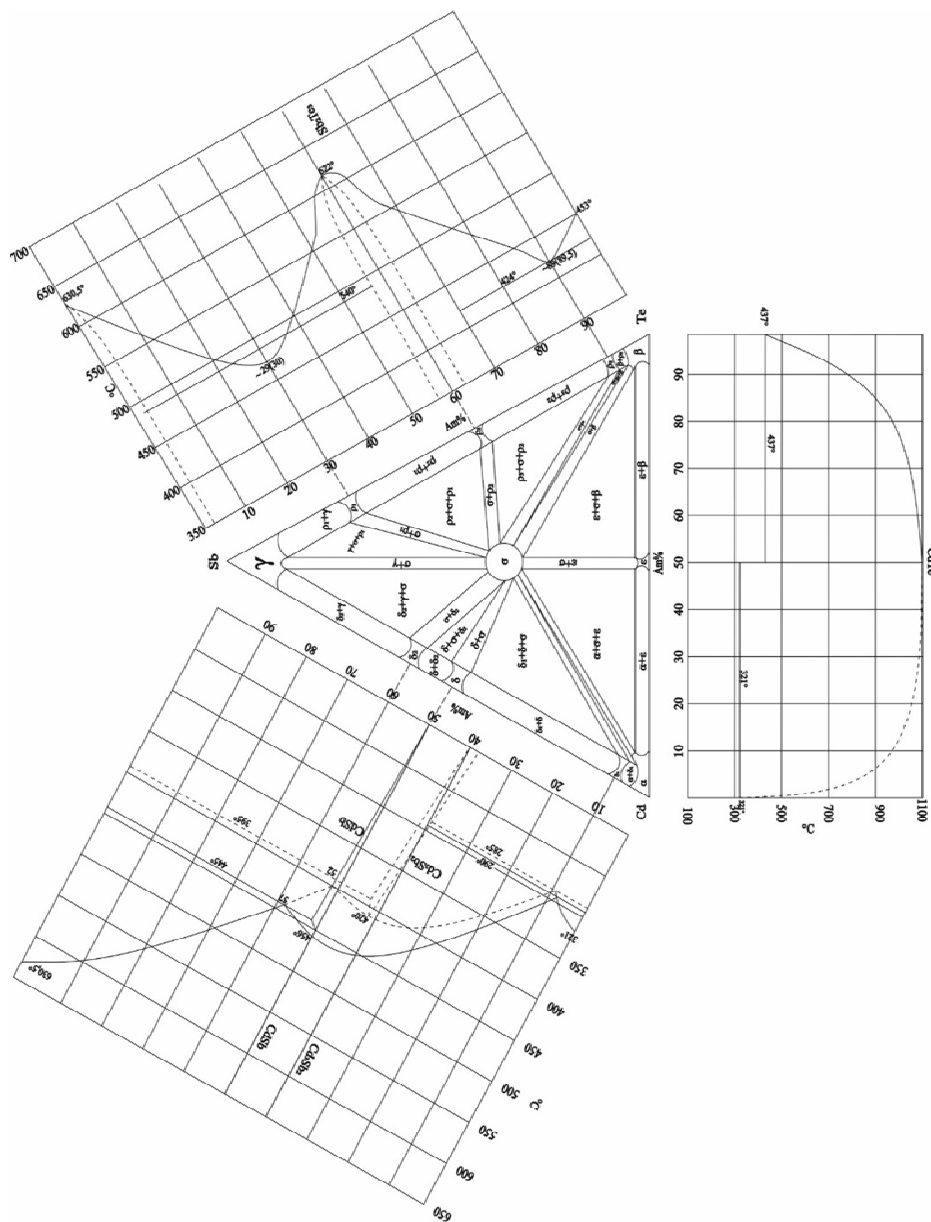


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані $Cd-Sb-Te$.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів Cd , Sb , Te , і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи Cd-Sb . На відміну від попереднього випадку на перерізі присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $(L + \alpha + \sigma)$ та $(L + \delta_1 + \sigma)$, які здійснюється первинними кристалами α , а також σ та δ_1 кристалами і рідиною.

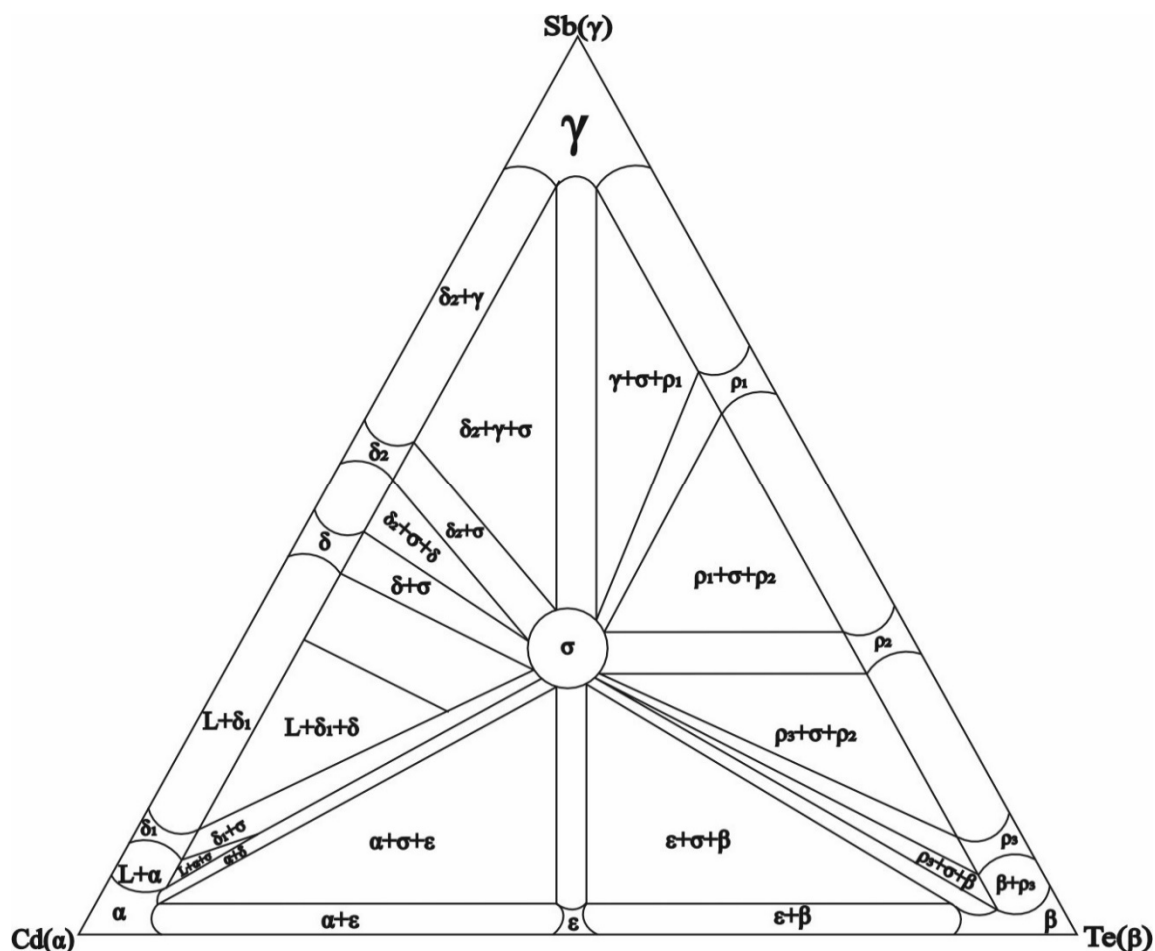


Рис. 2. Ізотермічний переріз Cd-Sb-Te при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення кадмію, але нижча за температуру плавлення телуру та сурми. На діаграмах Cd-Sb трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками із фазами $(L + \alpha + \sigma)$, $(L + \delta_1 + \sigma)$ та $(L + \delta + \sigma)$. Сплави трикутника $(\epsilon, \gamma, \beta)$ при даній температурі знаходяться у твердому стані.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення кадмію та телуру, але нижча за температуру плавлення сурми. Більшу частину перерізу Cd-Sb займає рідина, а на діаграмах Cd-Te , Sb-Te трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками із фазами $(L + \rho_2 + \gamma)$, $(L + \rho_2 + \sigma)$ та $(L + \sigma + \rho_3)$, $(L + \beta + \sigma)$, $(L + \beta + \epsilon)$, $(L + \alpha + \beta)$, $(L + \alpha + \epsilon)$.

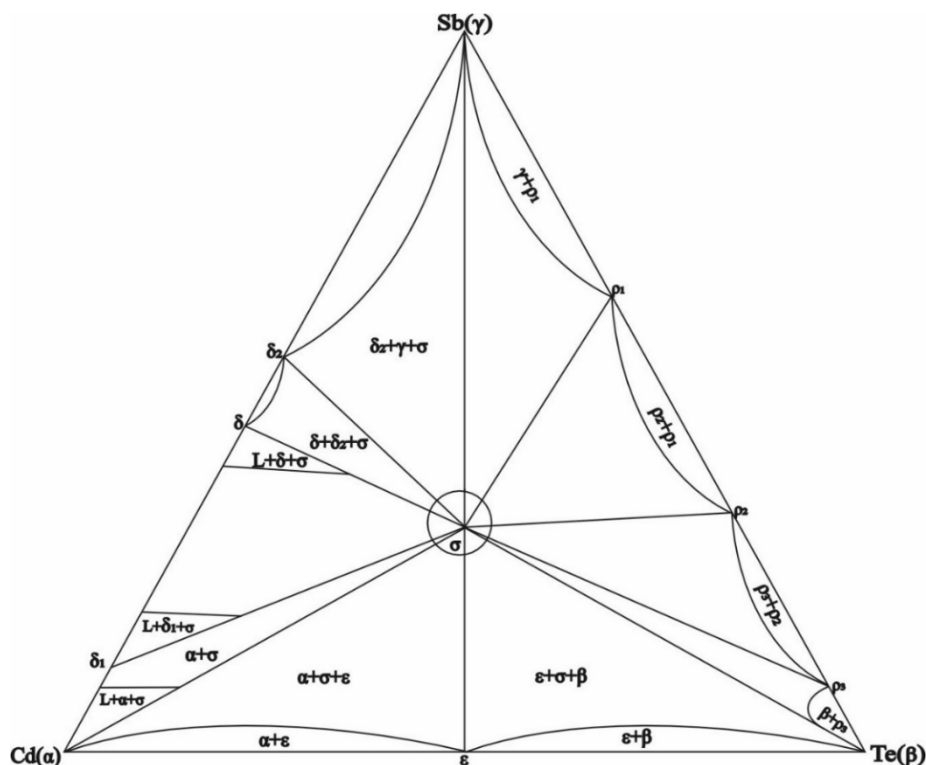


Рис. 3. Ізотермічний переріз Cd-Sb-Te при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

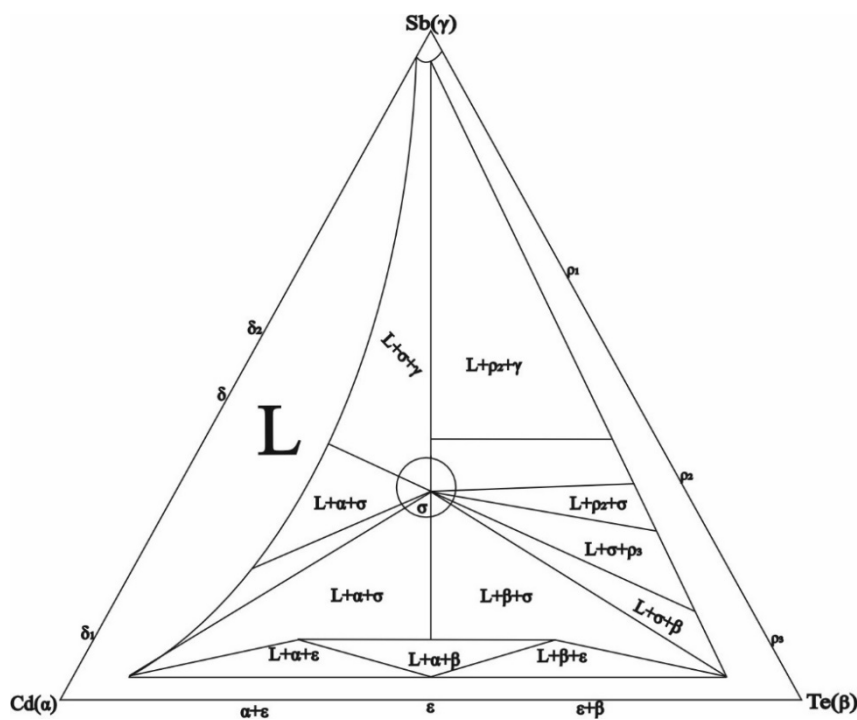


Рис. 4. Ізотермічний переріз Cd-Sb-Te при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, приведені ізотермічні перерізи дають можливість відділити межі рівноваги фаз для діаграм евтектичного та перитектичного типу та оптимізувати технологічні режими отримання нових матеріалів на основі Cd-Sb-Te.

Однак самі лише ізотермічні перерізи ще не вказують температур фазових переходів багатокомпонентних систем. Потрібні теоретичні моделі, що поєднують узагальнені

експериментальні дані з розрахунками міжатомної взаємодії компонентів в обох фазах в залежності від міжатомних відстаней і підвищують роль теоретичних розрахунків при побудові діаграм стану багатокомпонентних систем.

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

Теоретичний аналіз процесів кристалізації термоелектричних матеріалів вимагає перегляду основ теорії міжатомної взаємодії. Причиною цього є те, що наявні теоретичні підходи, що відображають закономірності процесів упорядкування в кристалах протирічать утворенню хімічного зв'язку, що супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків [5].

З іншого боку врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність n електронів на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F , що можна вважати початком кількісної теорії хімічного зв'язку [11].

Аналіз емпіричної інформації про властивості атомів на основі кристалохімічного підходу дозволив узагальнити поняття радіуса Фермі на випадок електронних конфігурацій взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків і ввести ефективні іонні радіуси R_U . Найбільш корисним при пошуках зв'язку R_U з n виявився взаємозв'язок $tga = \frac{\Delta \log R_U}{\Delta n}$ з властивостями атомів в координатах $\log R_U = f(n)$. Добре узгодження дослідних даних про властивості атомів та їх іонів з величинами R_U та tga дає постульована залежність:

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

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

Можливість використання системи іонних радіусів для описання хімічного зв'язку слідує із положень квантової механіки. Оскільки рівняння системи іонних радіусів описують зміну R_U атомів A і B при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь [11]:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^0 - xtga_A, \quad (2)$$

$$\log R_{UB}^{-x} = \log R_{UB}^0 + xtga_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4)$$

Наявність мінімальної міжатомної віддалі d_{min} з позицій кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності між одними і тими ж партнерами. Недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані $A-B$ в сполуках і сплавах менші від d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах $Z_{ef} = f(d)$ неможливо. Подолати труднощі можна лише відмовившись від спроби трактувати розв'язок системи (2)–(4) з позицій кристалохімічного підходу. Необхідні додаткові умови, що дозволяють кристалохімічну систему (2)–(4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що при утворенні зв'язків $A-B$ сферична симетрія електронної густини атомів A і B порушується і супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії.

Розраховані таким чином ефективні заряди та ефективні радіуси характеризують для довільного d_1 умови збереження неперервності хвильової функції в зоні взаємодіючих атомів. Ця умова виконується, якщо вилучення $(+\Delta e)$ електронів чи їх локалізація $(-\Delta e)$ змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{ef}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta e}{2}\right)$ і описуються системою рівнянь:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (5)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^0 - (Z_{\min A} + \left(\frac{\Delta e}{2}\right)) \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (6)$$

$$\log R_{UB}^{ZB} = \log R_{UB}^0 - (Z_{\min B} + \left(\frac{\Delta e}{2}\right)) \operatorname{tg} \alpha_B, \quad (7)$$

Заміна x в системі рівнянь (2) – (4) на $(Z_{\min} + \left(\frac{\Delta e}{2}\right))$ в (5) – (7) змінює фізичний зміст цих рівнянь. Функція $d_1 = f(Z_{\text{еф}})$ розрахована з позицій кристалохімічного підходу, $(Z_A = -Z_B)$ коректна з квантовомолекулярної точки зору лише при $d_1 = d_{\min}$, але цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв'язувалась при відомому d_1 і були знайдені ефективні радіуси та перерозподіл електронної густини. При такому підході система (5) – (7) дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною при всіх можливих значеннях d_1 в розглянутих сполуках. Таким чином врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу дало можливість отримати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

$$D_{A-B}^{(i)} = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{(\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B)} \right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (8)$$

де $R_{UA(B)}^0$, $\operatorname{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів A і B , а R_{UA} , 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 електронвольтах); 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 потрійних систем $Cd-Sb-Te$.

Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2) – (4) R_U^0 та $\operatorname{tg} \alpha$ вихідних компонентів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів

Z	Елемент	$R_U^0 (\text{\AA})$	$\operatorname{tg} \alpha$
48	<i>Cd</i>	1.51 \AA	0.097
51	<i>Sb</i>	1.45 \AA	0.074
52	<i>Te</i>	1.57 \AA	0.076

Ефективні заряди Δq_i ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх $d_i (1 \leq i \leq 6)$ структурних модифікацій кадмію приведені в табл. 2. Результати розрахунків для сурми та телуру приведені в табл. 3 та 4.

Таблиця 2

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

Параметри \ φ_i	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
$R_{Ucd} (\text{\AA})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q(\varphi_i)$	+ 0.33	+ 0.18	+ 0.025	– 0.05	– 0.27	– 0.4
$D_i (\text{eV})$	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 3

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів сурми.

Параметри \ φ_i	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
$\Delta q(\varphi_i)$	0.2	0	-0.2	-0.39	-0.6	-0.75
$D_i(\text{eV})$	2.332	2.252	2.177	2.107	2.041	1.98

Таблиця 4

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

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Te}}(\text{\AA})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q(\varphi_i)$	0.653	0.454	0.26	-0.0073	-0.108	-0.284
$D_i(\text{eV})$	2.46	2.374	2.295	2.221	2.147	2.087

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

Таблиця 5

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів Cd-Te .

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Cd}}(\text{\AA})$	1.355	1.41	1.465	1.515	1.576	1.63
$R_{U_{Te}}(\text{\AA})$	1.445	1.49	1.535	1.585	1.624	1.67
$\Delta q(\varphi_i)$	0.497	0.318	0.134	-0.022	-0.195	-0.34
$D_i(\text{eV})$	2.116	2.044	1.977	1.913	1.855	1.798

Таблиця 6

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів Sb-Te .

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Sb}}(\text{\AA})$	1.345	1.444	1.46	1.48	1.53	1.58
$R_{U_{Te}}(\text{\AA})$	1.455	1.456	1.54	1.62	1.67	1.72
$\Delta q(\varphi_i)$	0.43	0.227	0.03	-0.159	-0.324	-0.521
$D_i(\text{eV})$	2.392	2.314	2.235	2.159	2.092	2.029

Таблиця 7

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i структурних різновидів Cd-Sb.

Параметри φ_i	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
$R_{U_{Cd}}(\text{\AA})$	1.43	1.48	1.53	1.58	1.63	1.68
$R_{U_{Sb}}(\text{\AA})$	1.37	1.42	1.47	1.52	1.57	1.62
$\Delta q(\varphi_i)$	0.287	0.106	-0.069	-0.239	-0.403	-0.562
$D_i(\text{eV})$	2.059	1.989	1.922	1.860	1.802	1.748

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

Обговорення результатів та висновки

Як слідє з отриманих в роботі результатів, приведених в таблицях 1 – 7 та на рис. 1 – 4 застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість побудувати теоретичні моделі для опису процесів упорядкування в сплавах потрійних систем на основі Cd-Sb-Te.

Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях з позицій хімічного зв'язку. Це насамперед формування кристалічної структури на основі вихідних елементів (Cd, Sb, Te), де була врахована інформація про фізико-хімічні властивості та хімічний зв'язок вихідних елементів (таблиці 1 – 4), бінарних сполук на основі вихідних елементів (Cd-Te, Sb-Te, Cd-Sb) (таблиці 5 – 7). Новим було те, що в роботі проведено розрахунки залежності параметрів хімічного зв'язку від міжатомних відстаней (ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини на відповідних хімічних зв'язках та енергії дисоціації зв'язків, що формують кристалічну структуру).

Новим в дослідженні потрійних систем Cd-Sb-Te було те, що при побудові схеми розподілу фазових областей рівноваги застосовано метод оберненої триангуляції з використанням інформації бінарних сполук вихідних компонентів та їх діаграм стану. Це дало можливість визначити кількісні співвідношення фаз та встановити межі рівноваги фаз в областях рідин-кристал; відділити межі діаграм евтектичного та перитектичного типу для розв'язання технологічних задач стабільних та метастабільних фаз, передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі Cd-Sb-Te.

Література

1. Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij 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.
3. Belotskij 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.
4. 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.
 5. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 2. Хімічний зв'язок та діаграми стану *Bi-Pb-Te* // Термоелектрика. – 2022. – №1. – С. 5 – 15.
 6. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of chemical bond in cadmium. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 47 (9), 1052 – 1056.
 7. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2013). Peculiarities of chemical bond in antimony. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 49 (8), 823 – 826.
 8. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond in tellurium. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50.
 9. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1, 2 [in Russian].
 10. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
 11. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniye dlia analiza elektronnoy stroieniya i svoystv veshchestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].

Надійшла до редакції: 21.06.2023.

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 Kotsiubynskiy 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.

5. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Cd-Sb-Te*

Theoretical models of ordered alloys of promising thermoelectric materials of ternary systems based on Cd-Sb-Te have been developed. Using inverse triangulation methods, isothermal cross-sections and diagrams of the distribution of phase regions in ternary systems were constructed using binary

state diagrams of the initial components (Cd-Sb; Cd-Te; Sb-Te). Calculations of the effective radii of interatomic interaction, electron density redistribution, and dissociation energy of the corresponding chemical bonds forming the Cd-Sb-Te crystal structure depending on the interatomic distances 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). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij 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.
3. Belotskij 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.
4. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 1. Chemical bond and state diagrams of *In-Cd-Sb*. *J. Thermoelectricity*, 2, 32 – 42.
5. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2022). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of *Bi-Pb-Te*. *J. Thermoelectricity*, 1, 5 – 15.
6. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of chemical bond in cadmium. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 47 (9), 1052 – 1056.
7. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2013). Peculiarities of chemical bond in antimony. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 49 (8), 823 – 826.
8. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond in tellurium. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50.
9. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1, 2 [in Russian].
10. Barchii I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod, Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
11. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniye dlia analiza elektronnoy stroeniya i svoystv veshchestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].

Submitted: 21.06.2023.