

**Маник О. Н.**, канд. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>

**Маник Т. О.**, канд. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>

**Билинский-Слотыло В. Р.**, канд. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyuch@gmail.com;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ

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

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

### Введение

Антимонид кадмия является одним из перспективных термоэлектрических материалов [1]. В зависимости от режима термообработки и способа охлаждения сплавы кадмия с сурьмой могут кристаллизоваться в соответствие со стабильной и метастабильной диаграммами состояний [2].

Стабильным соединением кадмия с сурьмой является  $CdSb$ , плавящейся конгруэнтно при 456 °С и образующий две эвтектики:  $CdSb + Cd$  (при 290 °С, состав 7 ат.% сурьмы) и  $CdSb + Sb$  ( $T_{nl}$  445 °С, состав 57 ат.% сурьмы).

Метастабильная кристаллизация сплавов в зависимости от скорости охлаждения и температуры расплава может проходить по-разному. Так удалось наблюдать кристаллизацию соединения  $Cd_4Sb_3$  ( $T_{nl}$  430 °С) в интервале составов 8-70 масс.% сурьмы, если расплавы закаляли от температуры 500 °С.  $Cd_3Sb_2$  образуется при закалке от 390 °С сплавов, содержащих 35-41.9 ат.% сурьмы, и плавится при 410 °С по перитектической реакции  $Cd_3Sb_2 = Cd_4Sb_3 + \text{расплав}$ .

Термические эффекты при 325-375 °С в сплавах, содержащих 20-47 ат.% сурьмы объясняются реакцией  $3Cd_3Sb_2 \rightarrow 2Cd_4Sb_3 + Cd$ . Эффекты при 200-290 °С на термограммах сплавов из области 20-70 ат.% сурьмы соответствуют реакции  $Cd_4Sb_3 \rightarrow 3CdSb + Cd$ .

Детальный обзор диаграмм состояния, фазовых переходов, термодинамических свойств антимолидов кадмия приведен в работе [2]. Следует отметить, что в основном это результаты экспериментальных исследований. Что касается теоретических исследований упорядочивающихся

сплавов  $CdSb$ , то они пока отсутствуют в силу того, что в рамках упрощенных моделей, применяемых в настоящее время, не представляется возможным отразить специфические особенности антимонидов кадмия, а последовательной статистико-термодинамической теории описания влияния структуры на физико-химические свойства получаемых материалов пока нет.

В связи с этим, в настоящей работе была поставлена задача: разработать теоретические модели упорядочивающихся сплавов, которые позволяют обобщить возможности уже существующих путем объединения статистического и термодинамического подходов с учетом химической связи.

Для решения поставленной задачи необходимо было обобщить методы расчетов термодинамической и статической теорий упорядочения атомов в сплавах [3], квазихимического подхода [4] с помощью молекулярных структур ближнего порядка [5] и решения обратной задачи статистической теории почти полностью упорядоченных сплавов и провести апробацию разрабатываемого статистико-термодинамического описания расплавов низкосимметричных кристаллов на примере антимонидов кадмия.

### Теоретические модели упорядочения атомов в сплавах

Как показали многочисленные экспериментальные исследования, результаты которых приведены в [6], порядок в расположении атомов в сплавах оказывает большое влияние на различные их свойства. В упорядоченном состоянии могут находиться не только сплавы, обладающие металлическими свойствами, но также сплавы или соединения, являющиеся полупроводниками. В ряде сплавов стехиометрического состава при достаточно низких температурах осуществляется такое распределение атомов, когда атомы каждого сорта занимают в решетке кристалла только узлы определенного типа. Такой сплав называется вполне упорядоченным. При повышении температуры наблюдается переход части атомов со «своих» узлов на «чужие», такой сплав называется частично упорядоченным. С ростом температуры концентрация атомов данного сорта на «чужих» узлах возрастает, а на «своих» узлах уменьшается, и концентрации атомов на узлах различных типов становятся одинаковыми: такой сплав называется неупорядоченным. Температура, при которой совершается такой переход, называется температурой фазового перехода.

Фазовые переходы порядок-беспорядок имеют место не только в сплавах стехиометрического состава, но и в сплавах с другими составами. При этом температура упорядочения зависит от состава сплава.

В отличие от случая чистого металла с идеальной кристаллической решеткой, сплав не обладает трансляционной симметрией. Однако этой симметрией обладают вероятности замещения узлов разного типа различными атомами. Указанная симметрия изменяется при переходе порядок-беспорядок. При этом возможны два случая. В первом случае вероятности замещения узлов в точке перехода изменяются скачком и имеет место фазовый переход первого рода. Во втором случае эти вероятности изменяются непрерывно - фазовый переход второго рода.

Упорядочение атомов в кристаллической решетке сплава может быть охарактеризовано тем, насколько полно узлы различного типа (образующие подрешетки) заняты атомами разных сортов. При этом упорядочение рассматривается по отношению к узлам решетки. Степень упорядочения в этом случае определяется распределением атомов во всем кристалле и называется степенью дальнего порядка. Количественно она может быть введена так [3]: рассматривают бинарный сплав состоящий из  $N_A$  атомов  $A$  и  $N_B$  атомов  $B$ , в котором кристаллическая решетка, содержащая  $N^{(1)}$

узлов первого типа, законных для атомов  $A$ , и  $N^{(2)}$  узлов второго типа, законных для атомов  $B$ . Обозначим через  $\nu = N^{(1)}/N$  относительную концентрацию узлов первого сорта, а через  $C_A = N_A/N$  относительную концентрацию атомов первого сорта (которая может и не равняться  $\nu$ ). Далее, через  $N_A^{(1)}, N_A^{(2)}, N_B^{(1)}, N_B^{(2)}$  обозначим числа атомов  $A$  и  $B$  на узлах первого и второго типов, а через

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

вероятности замещения узлов первого и второго типов атомами  $A$  и  $B$ . При этом

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

следовательно,

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

Степень дальнего порядка  $\eta$  определяется по формуле

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

Задание  $\eta$  и  $C_A$  определяет все вероятности (1). Из (3) и (4) следует:

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

где  $\nu$  определяется структурой кристаллической решетки.

Степень дальнего порядка  $\eta$ , введенная формулой (4), пропорциональна отклонению вероятности  $P_A^{(1)}$  от ее значения  $C_A$  в неупорядоченном сплаве. Поэтому в неупорядоченном сплаве (любого состава)  $\eta = 0$ , а в упорядоченных сплавах эта величина будет принимать тем большие значения, чем «идеальнее» кристалл и для вполне упорядоченного сплава (стехиометрического состава)  $\eta = 1$ .

Состояние упорядочения может быть также охарактеризовано тем, какое количество атомов разного сорта окружает (в среднем по кристаллу) атом данного сорта. В этом случае говорят о степени ближнего порядка, которая может быть определена различными способами. Например, для сплавов, в которых узлы первого типа всегда окружены узлами второго типа и наоборот, степень ближнего порядка  $\sigma$  может быть определена следующим способом:

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

где  $N_{AB}$  – число пар соседних атомов  $A$  и  $B$ , а  $N^*$  – общее число пар соседних атомов. При этом степень ближнего порядка изменяется в пределах от единицы (при полном упорядочении, когда  $N_{AB} = N^*$ ) до нуля (при полностью хаотическом распределении, когда  $N_{AB} = N^*/2$ ).

В общем случае ближний порядок может быть охарактеризован другими параметрами (например, параметрами корреляции для разных координационных сфер). В качестве таких параметров для бинарного сплава  $A-B$  можно выбрать величины  $\varepsilon_{AB}^{LL'}(S_e)$ , определяемые формулой

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

Здесь  $P_{AB}^{LL'}(S_e)$  – вероятность того, что узел типа  $L$  занят атомом  $A$ , а находящийся на расстоянии  $S_e$  от него (в 1-й координационной сфере узел типа  $L'$  занят атомом  $B$ ) и  $P_A^L, P_B^{L'}$  – введенные выше вероятности замещения узлов типа  $L$  и  $L'$  соответственно атомами  $A$  и  $B$ .

В случае, когда вероятности замещения атомами  $A$  и  $B$  узлов данного типа не зависят от размещения атомов на других узлах,  $P_{AB}^{LL'}(S_e)$  равняется произведению  $P_A^L, P_B^{L'}$  и  $\varepsilon_{AB}^{LL'}$  и равно нулю. В этом случае отсутствует корреляция между заполнением узлов разного типа атомами  $A$  и  $B$ .

В случае сплава стехиометрического состава  $AB$ , в котором узлы первого типа окружены только узлами второго типа и наоборот, существует простая связь между параметром  $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$  для первой координационной сферы и степенями ближнего и дальнего порядка  $\sigma$  и  $\eta$  [3],

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

Из формулы (8) следует, что параметр корреляции  $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$  стремится к нулю как при повышении температуры, когда  $\eta = 0, \sigma \rightarrow 0$ , так и при понижении температуры, когда осуществляется почти полностью упорядоченное состояние, т.е.  $\eta$  и  $\sigma$  стремятся к единице.

Физической причиной, приводящий к упорядочению, является то, что в сплавах способных упорядочиваться, атомам какого-либо сорта энергетически выгоднее быть окруженными атомами другого сорта. При достаточно высоких температурах (при которых дальний порядок еще отсутствует) это приводит к появлению ближнего порядка. (В этом случае  $\sigma > 0$  и  $\varepsilon_{AB}(\rho_1) > 0$ ).

В случае, когда атомам данного сорта выгоднее окружать себя атомами этого же сорта, будем иметь  $\sigma < 0$  и  $\varepsilon_{AB}^{(p)} < 0$ . Соответственно, сплавы, в которых может существовать дальний порядок, называются упорядочивающимися, а сплавы, которые могут распадаться на неупорядоченные растворы – распадающимися.

При построении теории упорядочения возможны два способа рассмотрения вопроса. Можно проводить расчет в рамках конкретной модели сплава, вычислить энергии, соответствующие различным размещениям атомов на узлах кристаллической решетки, и затем определить статистическую сумму и свободную энергию сплава. Из условия минимума свободной энергии найти равновесные свойства сплавов, значения степени дальнего порядка и параметры корреляции, соответствующие данной температуре. Такого типа рассмотрение задачи упорядочения проводится в статистической теории.

Другой подход основан на применении общих термодинамических соотношений, на учете свойств симметрии кристалла и на предположении о возможности определенного типа разложений термодинамических величин в ряды. Такая термодинамическая теория позволяет описать два типа фазовых переходов. Фазовые переходы первого рода, при которых скачкообразно изменяются первые производные термодинамического потенциала  $\Phi(P, T)$  по температуре  $T$  и давлению  $P$ , т.е. энтропия  $S = -d\Phi/dT$  и объем  $v = -d\Phi/dP$ , а, следовательно, и энергия  $E$  сплава (термодинамический потенциал  $\Phi = E - TS + PV$  остается непрерывным при таком переходе). При фазовых переходах первого рода выделяется или поглощается теплота превращения.

В случае фазовых переходов второго рода, остаются непрерывными термодинамический потенциал  $\Phi$  и его первые производные (т.е. энтропия и объем), а вторые производные  $\Phi$  по  $T$  и  $P$  изменяются скачкообразно – теплоемкость

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

коэффициент сжимаемости

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

коэффициент теплового расширения

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

Отметим, что эти величины могут скачкообразно изменяться и при переходах первого рода, однако из-за непрерывности энтропии не происходит поглощения или выделения тепла.

Следовательно, при упорядочении, являющимся фазовым переходом первого рода, состав упорядоченной и неупорядоченной фаз должен быть различным, т.е. на диаграмме состояний должна существовать двухфазная область. Для фазовых переходов второго рода переход возможен без появления двухфазной области.

При построении термодинамической теории фазовых переходов второго рода возможны два подхода. При первом из них постулируется возможность такого фазового перехода и симметрия упорядоченной и неупорядоченной фаз считается заданной. Проводится исследование температурной и концентрационной зависимостей степени дальнего порядка вблизи точки фазового перехода и рассматривается изменение различных термодинамических величин при переходе.

Другой возможный подход заранее не предполагает существование фазового перехода второго рода. Используя общие свойства симметрии функции плотности вероятности, оказывается возможным выяснить, могут ли происходить фазовые переходы второго рода в сплаве данной структуры. Результаты исследования возможностей осуществления такого подхода для сплавов различных структур, приведенные в [3], показали, что фазовые переходы второго рода возможны в сплавах с объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решетках, а также в гексагональной решетке с плотной упаковкой.

При таком подходе удалось получить зависимость степени дальнего порядка от температуры, давления и состава сплава для температур, близких к температуре упорядочения (при фазовом переходе второго рода), а также в случае почти полностью упорядоченного сплава. Благодаря тому, что в термодинамической теории вычисления проводятся без использования конкретной модели сплава, приведенные в [3] результаты обладают достаточно большой обознанностью.

Однако результаты, получаемые в термодинамической теории, справедливы не во всей области изменения параметров, по степеням которых проводилось разложение термодинамического потенциала, а только в том интервале их значений, где можно пользоваться лишь первыми членами этих разложений. Таким методом не удастся исследовать

переход порядок-беспорядок, являющийся фазовым переходом первого рода, так как при переходе в упорядоченное состояние  $\eta$  принимает сразу большие значения.

Анализ возможностей применяемых в настоящее время моделей в теории упорядочения (как отдельно взятых термодинамических, так и статистических) не дают надежных результатов. Поэтому целесообразно объединять возможности этих подходов в едином статистическо-термодинамическом с использованием молекулярных моделей исходных компонентов и моделей химической связи расплавов, образуемых ими соединений.

### Статистическо-термодинамические подходы и модели химической связи упорядочивающихся расплавов

В отличие от термодинамической теории в статистической явно используется конкретная атомная модель сплава. На основе этой модели определяется свободная энергия и находятся равновесные свойства системы. При этом не предполагается, что степень дальнего порядка мала или близка к единице, и можно получить результаты, справедливые во всей области изменения степени дальнего порядка и состава.

Входящие в статистическую теорию параметры могут быть связаны с энергиями взаимодействия атомов, с величинами, характеризующими структуру сплава. Принципиально возможно также в рамках принятой модели выяснить вопрос о характере особенности термодинамического потенциала сплава в точке фазового перехода.

В статистической теории явно принимают атомное строение сплава, рассматривают различные размещения атомов по узлам и вычисляют энергии таких размещений.

Энергии взаимодействия отдельных пар предполагаются независимыми от состава сплава, степени дальнего порядка температуры и от того, какими атомами окружена данная пара. В таких предположениях для определения равновесных свойств сплава при заданных температурах  $T$ , объемах  $V$  и концентрациях компонентов нужно вычислить статистическую сумму

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

Здесь  $n$  – номер состояния системы, которое определяется конфигурацией атомов на узлах и квантовыми числами, характеризующими тепловые колебания атомов, состояние электронов и т.д. Все это позволяет представить энергию сплава  $E_n$  в виде суммы:

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

где  $E_i$  – конфигурационная энергия кристалла (энергия основного состояния при данной  $i$ -й конфигурации), а  $E_m$  – не зависящая от номера конфигурации  $i$  часть энергии, определяющаяся квантовым числом  $m$ .

Статистическая сумма  $Z$  может быть записана в виде произведения

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

и свободная энергия сплава  $F = kT \ln Z$  принимает вид

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

$F_K$  представляет собой конфигурационную часть свободной энергии.

Конфигурационная энергия  $E_i$  в традиционном подходе [3] выражается через энергии взаимодействия пар различных атомов, находящихся на разных расстояниях. В случае бинарного сплава А-В эта энергия равна

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

где  $v_{AA}(\rho_e)$ ,  $v_{BB}(\rho_e)$ ,  $v_{AB}(\rho_e)$  – взятые с обратным знаком энергии взаимодействия пар атомов А-А, В-В и А-В в кристалле на расстояниях  $\rho_e$ , равных радиусу  $i$ -й координационной сферы, и  $N_{AA}^{(e)}$ ,  $N_{BB}^{(e)}$ ,  $N_{AB}^{(e)}$  – числа пар атомов А-А, В-В и А-В, находящихся на расстоянии  $\rho_e$ .

В приближении, учитывающем взаимодействие лишь ближайших соседей,  $E_i$  принимает вид

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

Здесь числа пар  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$ ,  $N_{AB}$  и энергии взаимодействия  $-v_{AA}$ ,  $-v_{BB}$ ,  $-v_{AB}$  должны быть взяты для ближайших атомов.

Число пар  $N_{AA}$  может быть выражено через число  $N_A$  атомов А в сплаве и число пар  $N_{AB}$ . Общее число атомов, соседних с атомами А, равно  $ZN_A$  ( $Z$  – координационное число для первой координационной сферы). Вычитая из этого числа число пар различных атомов  $N_{AB}$ , получим удвоенное число пар  $N_{AA}$ :

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

Аналогично

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

Подставляя (18), (19) в (17), получим другое выражение для конфигурационной энергии

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

где

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

Величину  $\omega$  называют энергией упорядочения. Второе слагаемое в (20) традиционно [3] относят к независимой от конфигураций части энергий  $E_m$ . Первое слагаемое в (20) зависит от конфигураций.

Для определения равновесных свойств сплава, связанных с размещениями атомов по узлам решетки, нужно далее использовать условие минимума конфигурационной части свободной энергии  $F_K$ . Однако, несмотря на сделанные упрощения, вычисление статистической суммы представляет собой трудную математическую задачу, которая точно была решена лишь в одномерном случае и в случае плоских решеток. В трехмерном случае для ее решения приходится прибегать к приближенным методам вычислений. Наиболее простой является теория упорядочения, не учитывающая корреляцию в сплаве. (Горского, Брэгга и Вильямса [7], [8]).

Решение задачи упорядочения сводится к вычислению конфигурационного множителя статистической суммы по формулам (14) и (20) для сплава с заданными числами  $N_A$  и  $N_B$  атомов  $A$  и  $B$ .

Приближение заключается в том, что энергии  $E_i$  различных конфигураций, соответствующих данному значению степени дальнего порядка, принимаются одинаковыми и вычисляются в предположении о хаотическом распределении атомов на узлах каждого сорта. Это означает, что общее число  $N_{AB}$  пар  $AB$ , которое, согласно (20) определяет  $E_i$ , находят принимая, что вероятности замещения данного узла атомами  $A$  и  $B$  не зависят от конфигурации атомов на окружающих узлах и равны вероятностям (1) – (5), т. е. одинаковы для всех узлов данного типа. Таким образом, в этом приближении корреляция в сплаве не учитывается. В то же время такой подход позволяет проводить вычисления температурных зависимостей степени дальнего порядка сплавов различного состава; температуры упорядочения от состава сплава; дает возможность объяснить ряд явлений, происходящих в упорядочивающихся сплавах.

Для того, чтобы проиллюстрировать решение задачи упорядочения для бинарных сплавов  $A$ - $B$ , рассматривают структуры, имеющие одинаковое число  $(N/2)$  узлов первого и второго типов, причем узел данного типа окружен только узлами другого типа. Такие структуры имеют, например, сплавы типа  $\beta$ -латуни (координационное число  $Z=8$ ), кристаллы типа  $NaCl$  ( $Z=6$ ), плоская квадратная сетка ( $Z=4$ ). Величина  $N_{AB}$  равна сумме пар атомов, у которых атом  $A$  находится на узле первого типа, а атом  $B$  - на узле второго типа и наоборот. Для таких сплавов

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

Подставляя это выражение в (20) и используя (1)-(5) (где надо положить  $\nu = \frac{1}{2}$ ), найдем, что в приближении ближайших соседей энергия  $E_i$  равна

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

где  $C_B = 1 - C_A$ . В формуле (14) в принятом приближении все слагаемые  $e^{-E_i/kT}$ , соответствующие различным конфигурациям атомов на узлах решетки, одинаковы. Общее число слагаемых равно числу различных перестановок  $W$  атомов  $A$  и  $B$  на узлах первого и второго типов при заданном значении степени дальнего порядка в сплаве данного состава. Для определения  $W$  надо получить числа таких перестановок на узлах каждого типа при заданных значениях чисел атомов  $N_A^{(1)}$ ,  $N_B^{(1)}$ ,  $N_A^{(2)}$  и  $N_B^{(2)}$  (которые определяются заданием состава и степени дальнего порядка) и перемножить результаты:

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

Таким образом, свободная энергия в этом случае равна

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

Подставляя в (25) выражения (23) и (24), используя формулу Стирлинга  $\ln x! = x(\ln x - 1)$  (справедливую для больших значений  $x$ ) и учитывая (1) – (5), получим выражение для свободной энергии.



Дифференцируя это выражение по  $\eta$ , из условия  $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$  найдем уравнение для равновесного значения степени дальнего порядка, температуру перехода порядок – беспорядок. Дифференцируя по температуре, найдем конфигурационную часть энтропии сплава

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

Таким образом, в рассматриваемом приближении теории упорядочения для перечисленных выше структур в точке перехода энтропия изменяется непрерывно, т. е. отсутствует теплота перехода, а теплоемкость испытывает конечный скачок.

Имеем фазовый переход второго рода.

Рассматриваемое приближение приводит также к равной нулю конфигурационной части теплоемкости выше температуры упорядочения, т. е. не позволяет учесть теплоемкость, связанную с изменением ближнего порядка в сплаве.

Более точные результаты, находящиеся в качественном согласии с экспериментом, могут быть получены в теориях, учитывающих корреляцию в сплаве.

Одним из методов определения свободной энергии  $F$ , дающих возможность учесть корреляцию в сплаве, является вычисление  $F$  в виде ряда по степеням отношения энергии упорядочения  $\omega$  к  $kT$ . Этот метод был предложен Кирквудом, а детальное описание приведено в [3]. С помощью этого метода удается вычислить лишь несколько первых членов разложения. Поэтому полученное выражение для  $F$  является достаточно точным при высоких температурах и хуже аппроксимирует точное выражение для свободной энергии при низких температурах. Кроме того, метод является довольно громоздким и не всегда удобен для практических расчетов. Поэтому на практике чаще используют другой метод рассмотрения процесса упорядочения в сплавах – квазихимический [4], простейший вариант которого основан на рассмотрении отдельных пар соседних атомов. Свободную энергию данного сплава находят как функцию температуры, степени дальнего порядка и числа  $N_{AB}$  пар соседних атомов АВ, которые характеризуют корреляцию в сплаве. В более спорных вариантах этого метода в качестве независимых «молекул» рассматривают атомы, составляющие тетраэдр и т.д. [9]. При увеличении числа атомов, входящих в одну «молекулу», точность метода повышается, и в такой теории уже получается фазовый переход первого рода, но более сложным путем.

### **Молекулярные структуры упорядочивающихся расплавов антимонидов кадмия**

С целью упрощения статистических и термодинамических расчетов с одной стороны, и учета корреляции в расплаве с другой стороны в настоящей работе предложен комплексный подход к расчету термодинамических функций упорядочивающихся расплавов низкосимметричных кристаллов на примере антимонидов кадмия. Для решения поставленной задачи необходимо было обобщить методы теории упорядочения на случай низкосимметричных кристаллов; разработать методику расчета обратных задач статистической теории почти полностью упорядоченных сплавов, позволяющей резко упростить расчет числа перестановок  $W$  атомов разного сорта при заданном значении степени дальнего порядка в сплаве данного состава и проводить расчет энергии упорядочения  $\omega$  методами микроскопической теории в зависимости от межатомных расстояний, что позволяет проводить расчеты конфигурационной части термодинамических функций, условий реализации фазовых переходов, полиморфных превращений, стабильных и метастабильных фаз.

Обобщение методов теории упорядочения проводилось с позиции многофакторного подхода [10]. Сущность такого обобщения заключается в том, что при построении теории упорядочения возможны два способа рассмотрения вопроса. Можно проводить расчет в рамках конкретной модели сплава, вычислить энергии, соответствующие различным размещениям атомов на узлах кристаллической решетки и затем определить статистическую сумму и свободную энергию сплава. Такого типа рассмотрение задачи упорядочения проводится в статистической физике, но из-за серьезных математических трудностей для ряда сплавов такого типа теории не дают надежных результатов.

Другой подход к построению теории упорядочения основан на применении общих термодинамических соотношении, на учете свойств симметрии кристалла и на предположении о возможности определенного типа разложений термодинамических величин в ряды. Такая теория не содержит недостатков, связанных с выбором упрощенной модели сплава, однако полученные результаты будут относиться не ко всей области значений параметров порядка.

По существу, эти два подхода отражают отдельно дальний и ближний порядки упорядочения.

Поэтому при обобщении этих подходов необходимо учитывать факторы как термодинамической, так и статистической теорий. В связи с этим в настоящей работе элементарная ячейка антимонида кадмия рассматривалась как состоящая из двух подрешеток: подрешетки кадмия и подрешетки сурьмы. Кроме того, каждый атом кадмия имеет три ближайших соседа в подрешетке сурьмы и одного соседа в подрешетке кадмия. Аналогично и атом сурьмы – имеет три ближайших соседа в подрешетке кадмия и один – в подрешетке сурьмы. Далее, согласно [11],  $CdSb$  имеет ромбическую структуру, пространственную группу  $D_{2h}^{15}$ , а элементарная ячейка содержит 16 атомов (рис. 1).

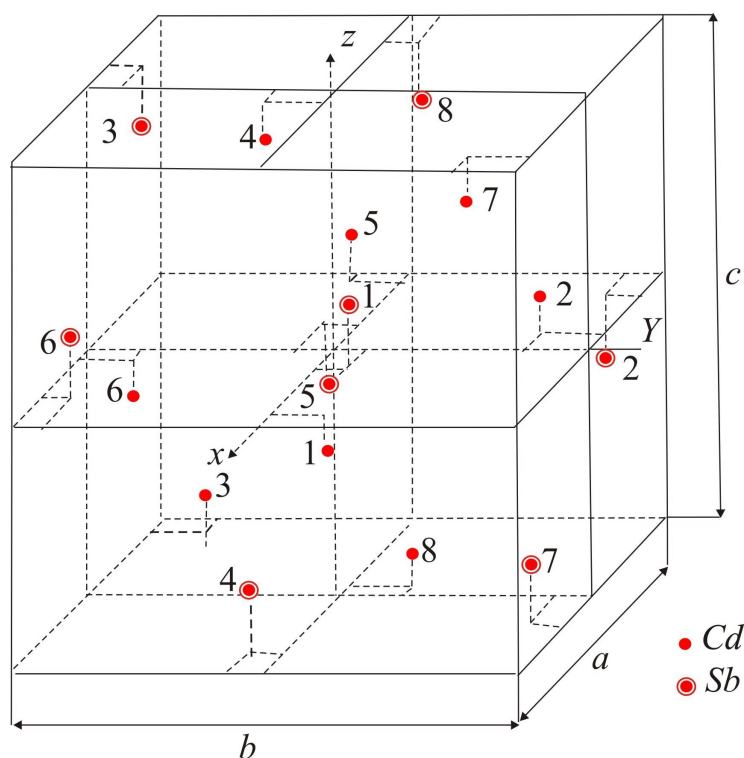


Рис. 1. Элементарная ячейка  $CdSb$ .

Параметры решетки и межатомные расстояния, приведенные в [11], следующие:

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

Эти данные неоднократно проверялись и уточнялись различными авторами. Детальный обзор этих работ приведен в [10].

Из приведенных результатов следует, что *CdSb* должен обладать анизотропными свойствами, на что указывают различные значения параметров решетки (25). Следовательно, эти вопросы (связанные с кристаллической структурой вещества) целесообразно рассматривать вместе с вопросами химической связи.

Как следует из обзоров, приведенных в [2], [10], вопросы химической связи в кристаллах *CdSb* рассматривались в ряде работ как экспериментальных, так и теоретических. Общим недостатком их было, то что эти вопросы рассматривались крайне упрощенно, с учетом какого-то одного фактора, а сопоставление химической связи и физических свойств основывались лишь на вероятных соображениях и позволяли делать только грубые выводы, которые не всегда оказывались верными.

Строгое рассмотрение природы химической связи *CdSb* возможно только при всестороннем учете различных факторов, включающих координационную структуру, электронную конфигурацию атомов, межатомные расстояния, углы между направлениями связей в кристалле. В [10] приведены результаты исследования химической связи в *CdSb* с учетом перечисленных выше факторов. Анализ факторов, характеризующих различные аспекты химической связи в кристаллах *CdSb*, дал возможность сделать следующие выводы:

1) В соединении *CdSb* сохранились связи между атомами *Sb-Sb* (как в слоях чистой сурьмы) и между атомами *Cd-Cd* (как в кристаллах кадмия), а также появились новые связи *Cd-Sb* разной длины.

2) Решетку *CdSb* можно рассматривать как сильно деформированную решетку алмаза, каждый атом которой окружен одним подобным атомом и тремя атомами другого сорта, которые располагаются в вершинах деформированного тетраэдра.

3) Различные расстояния между атомами в *CdSb*, наличие различных углов между связями свидетельствуют о существовании различных типов связей, однако взаимодействия, обуславливающие связи, почти всегда сводятся к количественному перераспределению электронной плотности заряда на связях.

Многофакторный анализ позволил предложить молекулярную модель *CdSb*, приведенную на рис. 2.

Молекулярная модель дает представление о пространственном расположении связей, описываемых с помощью неэквивалентных гибридных орбиталей (все связи в кристаллах *CdSb*  $\varphi_i$  могут быть распределены на 5 семейств, соответственно пяти различным межатомным расстояниям, а именно:  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  - соответствуют трем различным расстояниям *Cd-Sb*;  $\varphi_4$  *Sb-Sb* и  $\varphi_5$  *Cd-Cd*. При этом вид гибридных орбиталей определяется углами между направлениями связей, которые являются экспериментальным критерием типа гибридных атомных орбиталей, формирующих связь.

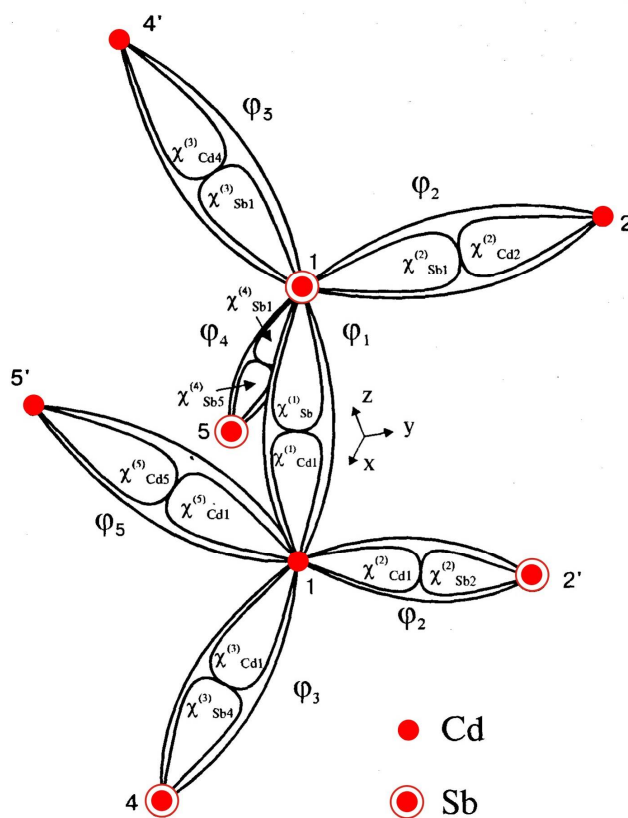


Рис. 2. Молекулярная модель CdSb.

Тот факт, что ромбическую структуру  $CdSb$  можно рассматривать как сильно деформированную решетку алмаза с одной стороны, и наличие в  $CdSb$  подрешеток кадмия и сурьмы, в которых каждый атом одной подрешетки имеет три соседа в другой подрешетки и одного в своей – позволим предположить в настоящей работе следующую теоретическую модель упорядочения для сплава  $CdSb$ .

Было предложено рассматривать упорядочение для бинарного сплава типа  $A-B$  ромбической структуры, имеющего одинаковое число узлов первого и второго типа как упорядочение двух независимых сплавов с деформированной гранецетрированной кубической решеткой типа  $AB_3$  и  $A_3B$ , в которых число узлов одного типа втрое меньше числа узлов другого типа ( $\nu = 1/4$ ). Число пар  $AB$  для каждой подрешетки при таком подходе, в отличие от (22), равно:

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

где обозначения те же, что и в (1)-(5). Таким образом, в приближении ближайших соседей для суммарной энергии  $E_i$  обеих подрешеток получаем выражение:

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

где обозначения те же, что в (23).

Число различных перестановок атомов на узлах каждой из подрешеток равно:

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

Поэтому свободная энергия, согласно (15), для обеих подрешеток принимает вид:

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

С помощью (30) было проведено исследование зависимости конфигурационной свободной энергии сплава *CdSb* от  $\eta$ . Учет корреляции проводился путем использования численных значений энергии диссоциации от неэквивалентных гибридных орбиталей в кристаллах *CdSb*, приведенных в опубликованной нами ранее работе [12]. Как следует из рис. 3, отдельные НГО при упорядочении расплавов ведут себя по-разному и дают возможность проанализировать динамику формирования химической связи в кристаллах *CdSb*.

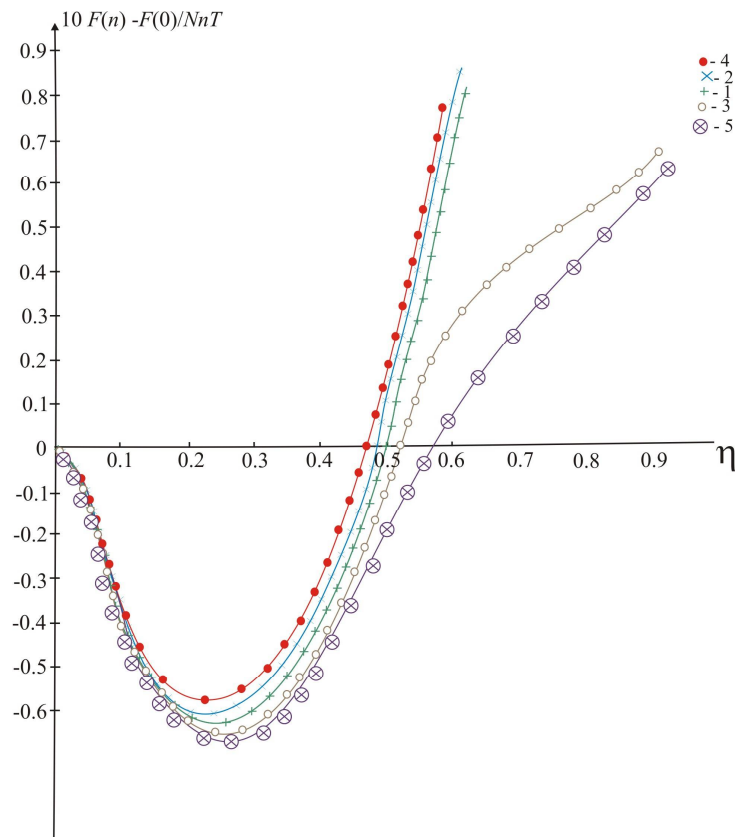


Рис. 3. Кривые зависимости конфигурационной свободной энергии неэквивалентных гибридных орбиталей *CdSb*. (Числа у кривых означают НГО).

Обозначения, приведенные на рис. 3, следующие: 1, 2, 3 – отвечает химическим связям  $Cd-Sb$  с межатомными расстояниями  $R_{Cb-Sb} = 2.81\text{Å}; 2.91\text{Å}; 2.84\text{Å}$ ; 4 – отвечает химическим связям  $Sd-Sb$ ; 5 – отвечает химическим связям  $Cd-Cd$ .

Приведенные на рис. 3 результаты согласуются:

- с исследованиями взаимосвязи электронных свойств и структуры расплавов с диаграммами состояний [13], [14];
- результатами исследований особенностей кристаллизации расплавов в области существования метастабильного соединения  $Cd_4Sb_3$  [15];
- термической перегруппировкой атомов в расплавах  $Cd-Sb$  и структурно-функциональном изменении строения атомов в веществе [16].

Таким образом, полученные результаты дают возможность не только объяснить «тонкую структуру» процессов плавления и кристаллизации антимонидов кадмия, но и провести уточнение технологических режимов синтеза новых материалов с прогнозируемыми свойствами путем расчетов температурных интервалов перегрева и переохлаждения химических связей, отвечающих за появление необходимых свойств.

## Обсуждение результатов

Анализ полученных в настоящей работе результатов показал, что обобщение методов термодинамической и статистической теорий упорядочения с позиций химической связи и решения обратных задач теории почти полностью упорядоченных сплавов позволяют не только упростить вычисление статистической суммы, но и получить аналитические выражения для свободной энергии, с помощью которых можно проводить дальнейшие исследования различных термодинамических функций, фазовых переходов, полиморфных превращений когда степень дальнего порядка в упорядоченном сплаве определяется степенью ближнего порядка и корреляцией с помощью многофакторных молекулярных моделей.

Такой подход позволил рассмотреть конфигурационную составляющую энергии на молекулярном уровне, что, в свою очередь, позволяет использовать в дальнейшем информацию об исходных компонентах (зависимости термодинамических функций от температуры, давления) при разработке технологии получения новых материалов на основе сверхрешеток (сфалеритов, скуттеродитов, кластерных образований, стабильных и метастабильных фаз).

## Выводы

1. На основе термодинамической и статистической теорий упорядочения сплавов разработан комплексный подход для расчетов конфигурационной энергии упорядочивающихся сплавов антимонидов кадмия с позиций химической связи.
2. Разработана методика учета корреляции путем использования энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей в зависимости от межатомных расстояний.
3. Проведены расчеты зависимости конфигурационной свободной энергии от степени дальнего порядка с учетом молекулярных структур расплавов  $CdSb$ .

## Литература

1. Анатычук Л. Н. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.

2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы  $A^{II}B^V$  // М.: Наука, 1978. – 256 с.
3. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов.– М. Гос. издат. физ-мат. литературы, 1958.–388 с.
4. А.А. Смирнов. Молекулярно – кинетическая теория металлов.– М. Наука, 1966 – 488 с.
5. L. I. Anatyshuk, O. N. Manik . A Combined Approach for thermoelectric material parameters calculation. 1 Methods of simulation in physics-chemical systems//Journal of Thermoelectricity, 1994. – №1 – р. 56-62.
6. В.А. Бугаев, В.А. Татаренко. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов.– Киев. Наукова думка, 1989 – 184 с.
7. В.С. Горский, Zs. Phys. 1928. – 50, 64,.
8. W. L. Bragg a. E. S. Williams. Proc. Roy. Soc. A. 1935. – 151, 540.
9. И. С. Голосов, Л.Я. Пудан, Г.С. Голосова и Л.Е. Попов. Влияние соотношения энергий взаимодействия в ГЦК твердых растворов // Физика твердого тела 1972. – т. 14. – в. 5. – С. 1494 - 1502.
10. О.М. Маник. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. Україна. – Чернівці: Прут, 1999. –432 с.
11. Almin K. E. The crystal structure of  $CdSb$  and  $ZnSb$ //Acta Chem. Scand., 1948. – 2. – P. 400-407.
12. Маник О.Н., Маник Т. О., Билинский-Слотыло В. Р. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонида кадмия // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С. 63-71.
13. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relationship Between thermoelectric materials Melts Properties and structures and the state Diagrams. 1. Regularizes of elevage manifeetation in the state diagrams // J. Thermoelectricity, 1996. – №1. – s.21-47.
14. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relation of Electronic Properties and structure of Melts to the Diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts //J. Thermoelectricity, 1996. – №2. – s. 23-57.
15. В. Г. Кирий, А.В. Кирий, И. В. Никишина, С. Ф. Маренкин. Синтез метастабильного соединения  $Cd_4Sb_3$ //Неорганические материалы, 1997. – т.33. – №7. – С.781-783.
16. В. И. Псарев. Термическая перегруппировка атомов в расплавах  $Cd-Sb$ // Журнал физической химии, 1997. – т.21. – №6. – С. 1022-1059.

Поступила в редакцию 17.08.2018.

**Manyk O.M.**, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*<sup>1,2</sup>  
**Manyk T.O.**, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*<sup>1,2</sup>  
**Bilynskiy-Slotylo V.R.**, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,  
<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58012, Ukraine  
*e-mail: anatysh@gmail.com*

## THEORETICAL MODELS OF CADMIUM ANTIMONIDE ORDERING ALLOYS

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

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

### References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniia gruppy  $A^{II}B^V$  [Semiconductor compounds of  $A^{II}B^V$  group]*. Moscow: Nauka [in Russian].
3. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. (1958). *Teoriia uporiadochivaiushchikhsia splavov [Theory of ordering alloys]*. Moscow: Fizmatlit Publishers [in Russian].
4. Smirnov A.A. (1966). *Molekuliarno-kineticheskaia teoriia metallov [Molecular-kinetic theory of metals]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Anatyshuk L.I., Manik O.N. (1994). A combined approach for thermoelectric material parameters calculation. 1 Methods of simulation in physics-chemical systems. *J. Thermoelectricity*, 1, 56-62.
6. Bugaiev V.A., Tatarenko V.A. (1989). *Vzaimodeistviie i raspredeleniie atomov v splavakh vnedreniia na osvove plotnoupakovannykh metallov [Interaction and distribution of atoms in the interstitial alloys based on closely packed metals]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Gorsky V.S. (1928). *Zs. Phys.*, 50, 64.
8. Bragg W.L., Williams E.S. (1935). *Proc. Roy. Soc. A.*, 151, 540.
9. Golosov I.S., Pudan L.Ya., Golosova G.S., Popov L.E. (1972). Vlianiie sootnosheniia energii vzaimodeistviia v granetsentrirovannykh kubicheskikh nverdykh rastvorakh [The effect of the ratio of the interaction ratio in FCC solid solutions]. *Physics of the Solid State*, 14(5), 1494 - 1502.
10. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials research]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
11. Almin K. E. The crystal structure of  $CdSb$  and  $ZnSb$  (1948). *Acta Chem. Scand.*, 2, 400-407.
12. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals. *J. Thermoelectricity*, 5, 57-64.
13. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
14. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relation of electronic properties and structure of melts to the diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties



- of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.
15. Kirii V.G., Kirii A.V., Nikishchina I.V., Marenkin S.F. (1997). Sintez metastabilnogo soedineniia  $Cd_4Sb_3$  [Synthesis of metastable compound  $Cd_4Sb_3$ ] *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*, 33(7), 781-783 [in Russian].
  16. Psarev V.I. (1997). Termicheskaia peregruppirovka atomov v rasplavakh  $Cd-Sb$  [Technical rearrangement of atoms in  $Cd-Sb$  melts]. *Zhurnal fizicheskoi khimii- Journal of Physical Chemistry*, 21(6), 1022-1059 [in Russian].

Submitted 17.08.2018.