

УДК 537.32

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

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

<sup>2</sup>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 ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Bi-Sb-Te*

---

*Розроблено теоретичні моделі впорядковуваних сплавів перспективних термоелектричних матеріалів потрійних систем *Bi-Sb-Te*. Побудовано схеми розподілу фазових областей в таких системах з використанням бінарних діаграм стану вихідних компонентів (*Bi-Sb*, *Bi-Te*, *Sb-Te*). Приведено розрахунки перерозподілу електронної густини, енергії дисоціації та ефективних радіусів хімічних зв'язків, що формують кристалічну структуру *Bi-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

Сполуки сурми та сполуки телуру вважаються одними з перспективних термоелектричних матеріалів серед бінарних сполук [1]. Залежно від режиму термообробки і способу охолодження, сплави сурми та телуру можуть кристалізуватися у відповідності зі стабільною та метастабільною діаграмами станів [2]. Природа хімічного зв'язку в таких сплавах може змінюватися 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-Sb-Te*, як з позицій хімічного зв'язку, так і з позицій діаграм стану. Необхідність проведення таких досліджень зумовлена ще й тим, що потрійні системи складні, нелінійні, а відомі теоретичні підходи для задач фазових перетворень простих систем уже не виявляють умов появи потрібних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку. Послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає. Це в свою чергу порушує питання про співвідношення фізики і хімії в технологічних дослідженнях.

Фізика відіграє основну роль у сучасному природознавстві. Не тільки квантова механіка, але значно раніше термодинаміка і наука про електрику поклали початок новим напрямкам хімічних та фізико-хімічних досліджень. Виникнення квантової хімії змінило традиційні уявлення про співвідношення цих двох наукових дисциплін.

Існує точка зору, що наукове знання розвивається інтенсивно й екстенсивно. Інтенсивний розвиток означає істотне поглиблення знання, що приводить до нового погляду на природу. На цьому шляху виникла квантова механіка. Потім ці ідеї і концепції, що виникли на шляху інтенсивного розвитку, додаються до нових фактів і використовуються для розв'язання нових завдань. На цьому шляху виникла квантова хімія.

У кожній галузі знання можна виділити одну фундаментальну теорію. Але теорія не складається з одного фундаменту. Нефундаментальні теоретичні побудови (їх називають теоріями середнього ступеня загальності) по-своєму моделюють дійсність і по-своєму вирішують наукові проблеми. Їх можна розглядати як «моделі дійсності», тоді фундаментальні теорії можна назвати «моделями моделей».

Фундаментом сучасної теорії будови речовини є принципи квантової механіки. У ході редукції, що означає зведення складного процесу до більш простого шляхом ускладнення вихідної моделі, квантова механіка обростає наближеними методами, гіпотетичними і модельними уявленнями і «переходить» у квантову хімію [3].

При цьому дещо змінилась вихідна модель квантової механіки («модель атома водню» на «модель молекули водню») і вже в основі теорії не одноцентрова, а двоцентрова задача. У зв'язку з цим квантову хімію часто називають теорією хімічного зв'язку. Тепер уже квантова хімія пояснює і передбачає різноманітні властивості кристалів на основі електронної структури молекул.

У дійсності будова наукового знання ще складніша. Кожна теоретична конструкція середнього ступеня загальності містить у середині себе іншу концепцію середнього ступеня загальності, а та ще більш вузьку і так доги, доки не настане «виродження» теоретичного знання в деякі концепції «здорового глузду».

Саме такий підхід дав можливість об'єднати багаточисельну структуру теоретичних знань в різних областях. При цьому структурним елементом розглядуваної системи вже виступає не атом водню, як вихідна модель при розв'язку рівняння Шредінгера в квантовій механіці, а двоцентрове утворення – модель молекули водню. Таке об'єднання стало можливим завдяки міждисциплінарному синтезу. Основою такого синтезу, згідно [4], є об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складової енергії «молекули», як єдиного цілого, як загальна міра різних видів взаємодії. При цьому енергія розглядається як з позиції її організаційної структури, так із позицій функції стану. Це дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах статистичними методами; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку розплавах – квантово-хімічними методами; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в потрійних системах – методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [5].

Дана робота є продовженням комплексних досліджень [4] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем перспективних термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Sb-Te*. Новим в дослідженні телуридів та антимонідів було використання методу триангуляції [6]. В хімії цей метод дозволяє провести розподіл потрійних систем на більш прості бінарні з урахуванням закономірностей утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей. В даній роботі розв'язується обернена задача триангуляції: по відомих діаграмах станів бінарних систем [7] з урахуванням хімічної взаємодії між елементами *Bi*; *Te*; *Sb* побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів *Bi-Te*, *Bi-Sb*, *Sb-Te* в системі *Bi-Sb-Te*, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії.

## Теоретичні моделі діаграм стану *Bi-Sb-Te*

При побудові теоретичних моделей *Bi-Sb-Te* необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану *Bi-Sb*, *Bi-Te* та *Sb-Te* [7]; фізико-хімічних властивостей та результатів досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [2]. Це дасть можливість встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграми плавлення) та передбачити випадки інконгруентного плавлення метастабільних фаз.

У зв'язку з цим вибір вісмуту як складового компонента *Bi-Sb-Te* був невипадковим. Насамперед вісмут входить до складу  $Bi_2Te_3$  – найбільш використовуваного матеріалу в термоелектриці [8]. Крім того, вісмут у сполуках може мати різні ступені окиснення, які можуть приймати значення від  $-3$  до  $+5$ . Солі п'ятивалентного вісмуту – сильні окиснювачі. На вологому повітрі вісмут покривається шаром оксиду. При високій температурі вісмут згоряє до  $Bi_2O_3$ . В соляній і розбавленій сірчаній кислотах не розчиняється. В азотній кислоті і «царській воді» розчиняється легко.

Добувають вісмут з концентратів піро- або гідрометалургійним способами. Багато вісмуту вилучають з відходів мідних і свинцевих виробництв. Металічний вісмут використовують для виготовлення легкоплавких сплавів, як теплоносії у ядерних реакторах, у приладах різного призначення. Сполуки вісмуту застосовують в медицині як в'язучі антисептичні і адсорбційні засоби для лікування виразки шлунку і кишок, хвороби шкіри і слизових оболонок.

Такий широкий набір фізико-хімічних властивостей *Bi* та можливостей їх змінювати за певних умов дозволяє формувати ближній порядок хімічного зв'язку в сполуках *Bi-Sb-Te* і відповідно фізико-хімічні властивості отриманого матеріалу в потрібному напрямку.

Не випадковим був також вибір сурми, як складової компоненти потрібної системи *Bi-Sb-Te*. Велику цінність мають в наш час дослідження напівпровідникових матеріалів на основі сурми [4]. Підвищена увагу до сурми зумовлена ще й властивими їй поліморфними перетвореннями, оскільки кожній із модифікацій відповідає відповідне поле стійкості діаграми стану, а це приводить до технологічних труднощів.

Сурма відома в чотирьох модифікаціях: звичайній – кристалічній та трьох аморфних – жовтій, чорній та вибуховій. За нормальних умов стійка лише кристалічна сурма, що має ромбоєдричну структуру,  $a = 0.45064$  мкм,  $\alpha = 57.1^\circ$ . Кристали чистої сурми складаються із комірок ромбоєдричної структури, віддаль між атомами всередині яких дорівнює  $2.87 \text{ \AA}$ , а кути між ковалентними зв'язками –  $94^\circ$ . Плавлення сурми змінює характер зв'язків від ковалентних до металічних. При цьому збільшується координаційне число до шести, а міжатомні віддалі збільшуються з  $2.87 \text{ \AA}$  до  $2.89 \text{ \AA}$ . Змінюється також тип кристалічної ґратки – від ромбоєдричної до гексагональної. Гексагональні комірки розміщені так, що найкоротша віддаль між атомами сусідніх шарів дорівнює  $3.38 \text{ \AA}$ , а періоди ґратки такі  $a = 4.307 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.127 \text{ \AA}$ . Сурма легко утворює сплави з багатьма металами – антимоніди. Найбільш поширеними є антимоніди індію, галію, алюмінію, кобальту, цинку, телуру, кадмію, кальцію, ртуті, хрому, заліза, цезію, калію і натрію.

Крім того, згідно з діаграмою стану (*Bi-Sb*), обидва компоненти (і *Bi* і *Sb*) необмежено розчинні в рідкому та твердому станах і не утворюють хімічних сполук. В той же час діаграми стану *Bi-Te* і *Sb-Te* – це діаграми з евтектиками, де можуть утворюватися як сполуки, так і тверді розчини. У зв'язку з цим було поставлено задачу: провести розрахунки параметрів хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей та побудувати схеми розподілу фаз в системі *Bi-Sb-Te*.



діаграм стану дає можливість досліджувати процеси формування ближнього порядку хімічного зв'язку та тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення в потрійних системах.

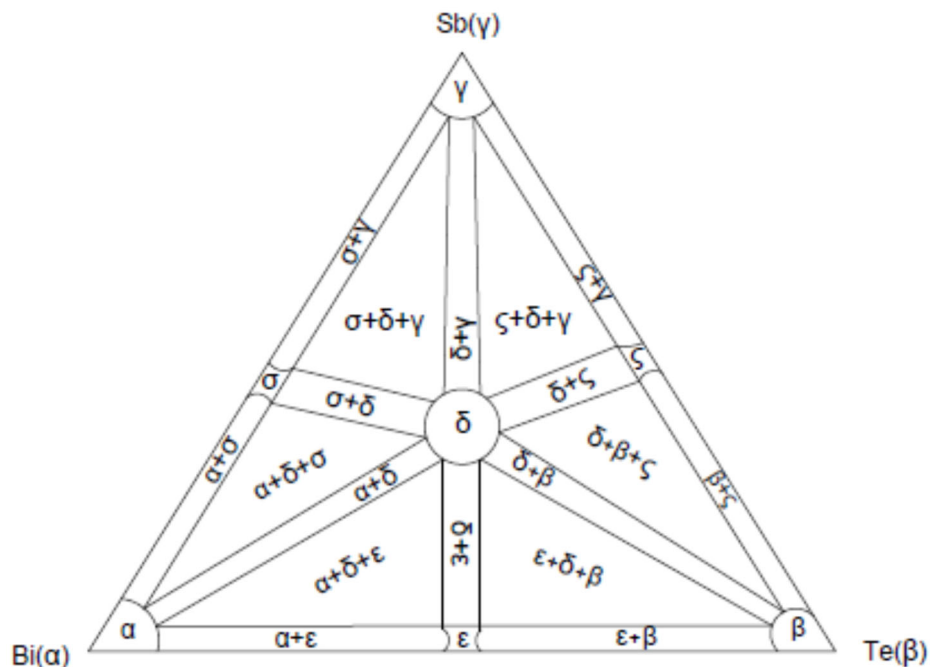


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Sb-Te при  $t = 300$  °C.

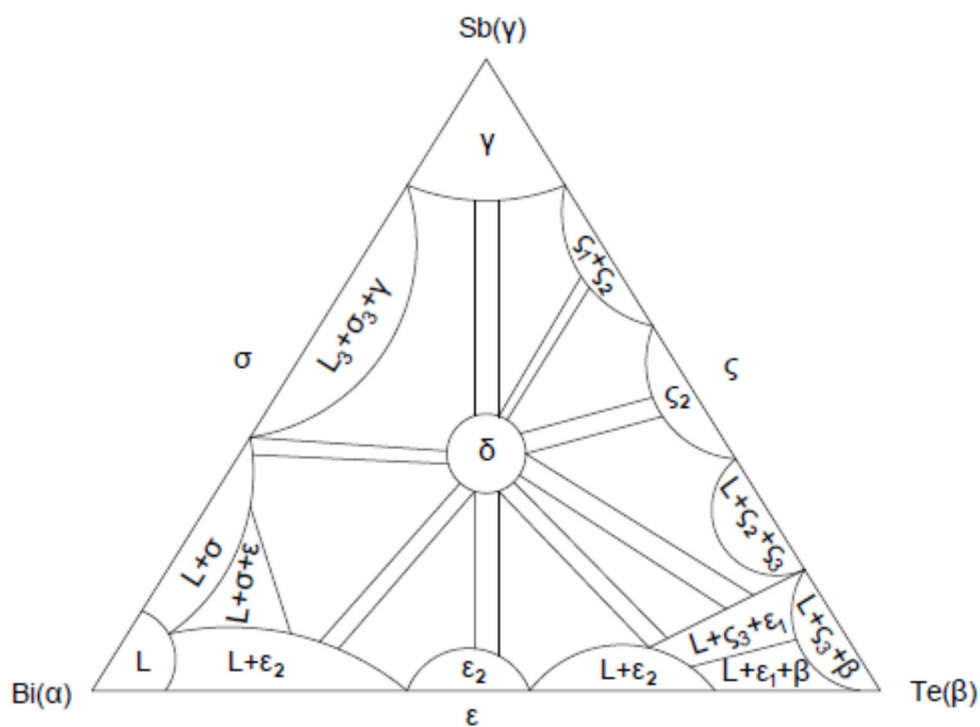


Рис. 3. Ізотермічний переріз Bi-Sb-Te при  $t = 425$  °C.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі  $t = 425$  °C, яка є вищою за температуру плавлення вісмуту та вищою за температури евтектик  $Bi_{0.1}Te_{0.9}$  ( $t = 413$  °C) та

$Sb_{0.1}Te_{0.9}$  ( $t = 424$  °C). В цьому випадку рідина  $L$  займає більшу частину перерізу ( $Bi-Sb$ ), ніж у попередньому випадку при  $t = 300$  °C, а на зміну рівноважним фазам з конодними трикутниками ( $L + \alpha + \epsilon$ ) та ( $L + \alpha + \delta$ ) приходять фази ( $L + \epsilon + \delta$ ).

На перерізі ( $Te-Sb$ ) чітко розмежовуються рівноважні фази  $\rho_1$  ( $Sb_{0.72}Te_{0.28}$ );  $\rho_2$  ( $Sb_{0.4}Te_{0.6}$ );  $\rho_3$  ( $Sb_{0.1}Te_{0.9}$ ). При цьому склади фаз  $\rho_1$  і  $\rho_2$  при такій температурі залишаються стабільними і концентрація компонентів  $\gamma$  і  $\rho$  відповідає діаграмі стану ( $Te-Sb$ ), а при охолодженні не змінюються. В той же час на ділянці концентрацій телуру від 60 % до 89 %, з пониженням температури від 622 °C до евтектики 425 °C виділяються кристали складу  $\rho_2$  і склад рідини змінюється в сторону збільшення компонента  $\rho_3$ . При цьому на зміну рівноважним фазам ( $L + \delta + \rho$ ) приходять проміжні фази ( $L + \rho_3 + \sigma$ ) та ( $L + \sigma + \rho_2$ ). Це дає можливість досліджувати тонку структуру формування проміжних сполук в потрійних системах в залежності від концентрації вихідних компонентів.

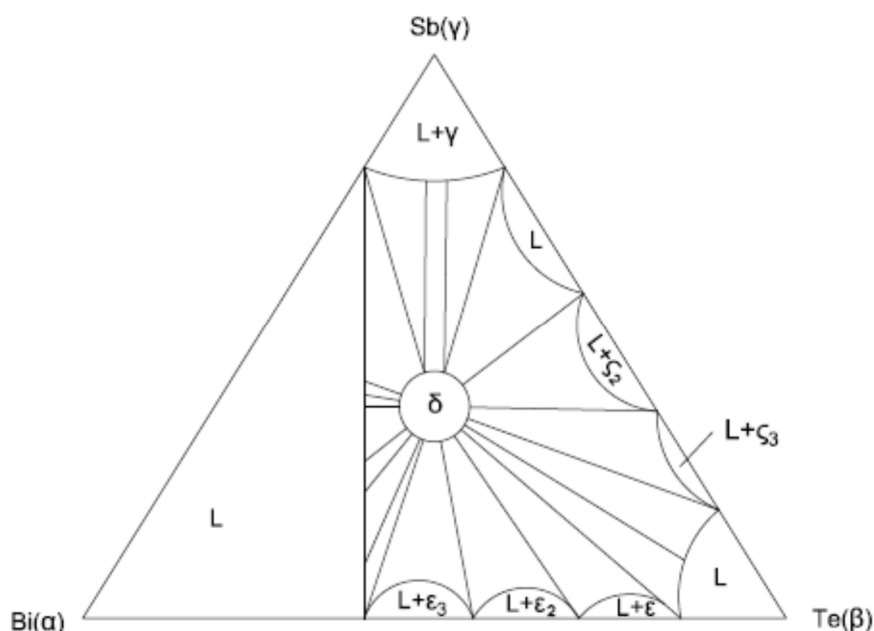


Рис. 4. Ізотермічний переріз  $Bi-Sb-Te$  при  $t = 550$  °C.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз  $Bi-Sb-Te$  при температурі  $t = 550$  °C. При цьому на діаграмі  $Bi-Sb$  на відрізку до 75 %  $Sb$  спостерігається рідка фаза. На відрізку 75 – 10 %  $Sb$  спостерігається як тверда фаза сурми, так і тверді розчини на основі  $Sb-Bi$ . Аналогічна ситуація спостерігається на діаграмі  $Sb-Te$ . Далі 25 – 35%  $Te$  – спостерігається рідка фаза. На відрізку 35 – 75 %  $Te$  відбуваються поліморфні перетворення з утворенням  $Sb_2Te_3$ , а далі – рідка фаза. Що стосується діаграми стану  $Bi-Te$ , то на відрізку від 30 до 50 % відбуваються поліморфні перетворення з утворенням  $Bi_2Te_3$ , а на двох інших – рідина.

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дозволили:

1. Встановити межі рівноваги фаз їх динаміку зміни в областях рідина кристал та області існування в рівновазі твердих розчинів.
2. Відділити межі діаграм стану евтектичного та перитектичного типу.
3. Передбачити випадки інконгруентного плавлення хімічних сполук різного складу.

Однак, слід відзначити, що самі лише ізотермічні зрізи ще не дають значення параметрів фазових переходів багатокомпонентних систем. Необхідні методи, що поєднують

експериментальні підходи з розрахунками енергії взаємодії в обох фазах при побудові діаграм стану потрійних систем. Це дасть можливість об'єднати емпіричну інформацію про властивості атомів на основі досвіду і традицій кристалохімічного підходу з аналітичними співвідношеннями, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії; статистичні закономірності – з електронними конфігураціями взаємодіючих атомів та утворенням хімічного зв'язку між ними.

### Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів Bi-Sb-Te

Теоретичний аналіз емпіричних залежностей процесів кристалізації пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії. В той же час єдиного кількісного методу розрахунку електронної будови сполук і сплавів на основі як квантово-механічного так і емпіричного підходу ще немає.

З іншого боку, урахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність числа електронів  $n$  на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі  $r_F$ , а емпіричну інформацію про властивості атомів та іонів можна об'єднати на основі кристалохімічного підходу ввівши представлення про неполяризовані іонні радіуси  $R_{Un}$  [9]. Оскільки і функції, в які входять радіуси Фермі  $r_F = f(n)$  і рівняння в які входять  $R_{Un}^1$  визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків, то все це дає підстави вважати  $r_F$  і  $R_{Un}$  тотожними і позначати одним символом  $R_U$  – ефективні іонні радіуси.

Корисним при пошуках залежності  $R_U$  від  $n$  виявився взаємозв'язок  $tg\alpha = \frac{\Delta lg R_U}{\Delta n}$ , де  $\alpha$  – кут нахилу прямих в координатах  $lg R_U = f(n)$ . На останнє слід звернути особливу увагу. Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, емпіричних критеріїв (кристалохімічного радіуса, електронегативності, поляризованості та інших) їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів, оскільки визначення чисельних значень цих критеріїв приводиться на основі узагальнення дослідних даних в поєднанні з їх інтерпретацією з позицій квантової хімії, в яких зосереджена важлива інформація про природу міжатомних взаємодій.

Добре узгодження добре узгодження комплексу дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами  $R_U$  та  $tg\alpha$  дає постульована [9] залежність:

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

де  $R_{UA}^0$  – радіус атомів А в незбудженому стані, а  $x$  – валентність, що дозволяє подолати труднощі теорії хімічного зв'язку і отримати фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії.

Використання іонних радіусів для описання процесів утворення хімічного зв'язку перебудовою валентних оболонок дало можливість записати рівняння (1) у вигляді:

$$lg R_{UA}^{+x} = lg R_{UA}^0 - xt g\alpha_A, \quad (2)$$

$$lg R_{UB}^{-x} = lg R_{UB}^0 + xt g\alpha_B, \quad (3)$$

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

де  $d_1$  – між'ядерна відстань А – В.

З позицій кристалохімічного підходу наявність  $d_{min}$  і двох можливих значень ефективних зарядів  $r_{ef}$  для  $d_1 > d_{min}$  обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності та ковалентності між одними і тими ж партнерами.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані (A – B) в кристалічних сполуках і сплавах менші від значення  $d_{min}$  і розраховувати заряд іонів по діаграмах  $Z_{e\phi} = f(d)$  неможливо. Тому подолати труднощі можна лише відмовившись від способу трактувати розв'язок системи (2) – (4) з точки зору кристалохімічного підходу. Необхідні додаткові критерії, що дозволяють систему (2) – (4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно враховувати, що в зоні утворення хімічного зв'язку сферична симетрія електронної густини вихідних компонентів порушена і утворення зв'язків (A – B) супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донорним. Ця умова виконується, якщо вилучення (+ $\Delta e$ ) електронів, чи їх локалізація (– $\Delta e$ ), на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів, які має дана пара при  $d_1 = d_{min}$ , тобто  $Z_{e\phi}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta l}{2}\right)$ . Ці умови описуються системою рівнянь:

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

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - \left(Z_{minA} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg} \alpha_A, \quad (6)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - \left(Z_{minB} + \frac{\Delta e}{2}\right) \text{tg} \alpha_B \quad (7)$$

Зовні рівняння (2) – (4) та (5) – (7) подібні, але в дійсності заміна  $x$  на  $\left(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2}\right)$  змінює їх фізичний зміст: якщо функція  $d_1 = f(Z_{e\phi})$  згідно (2) – (4) розраховується в наближенні ( $Z_A = -Z_B$ ) і коректна з квантової точки зору лише при  $d_1 = d_{min}$ , та цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв'язувалась при відомому  $d_1$ . Таким чином, врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, дозволило отримати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

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

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

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків сполук і сплавів, що входять до складу потрійної системи Bi-Sb-Te.

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

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів.

Z	Елемент	$R_U^0(\text{Å})$	$\text{tg} \alpha$
83	Bi	1.63	0.068
52	Te	1.57	0.076
51	Sb	1.45	0.074

Ефективні заряди  $\Delta q_i$ , ефективні радіуси  $R_{U_i}$  і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх  $d_i (1 \leq i \leq 6)$  структурних модифікацій вісмуту приведені в таблиці 2.



Таблиця 2

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$   
 в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Bi-Bi.

Параметри \ НГО Bi-Bi	Bi-Bi					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	+ 0.85	+ 0.70	+ 0.50	+ 0.30	+ 0.10	- 0.10
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.8540	2.76	2.66	2.58	2.50	2.42

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

Таблиця 3

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$   
 в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Sb-Sb.

Параметри \ НГО Sb-Sb	Sb-Sb					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	0.2	0	- 0.2	- 0.39	- 0.6	- 0.75
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.33	2.25	2.18	2.11	2.04	1.98

Таблиця 4

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$   
 в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Te-Te.

Параметри \ НГО Te-Te	Te-Te					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	0.65	0.45	0.26	- 0.01	- 0.11	- 0.28
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.46	2.37	2.30	2.22	2.15	2.09

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

Таблиця 5

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$   
 в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Sb-Te.

Параметри \ НГО Sb-Te	Sb-Te					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.345	1.444	1.46	1.48	1.53	1.58
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.445	1.456	1.54	1.62	1.67	1.72
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	0.43	0.23	0.03	- 0.16	- 0.32	- 0.52
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.39	2.31	2.24	2.16	2.09	2.03

Таблиця 6

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$  в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Bi-Te.

Параметри \ НГО Bi-Te	Bi-Te					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.435	1.485	1.536	1.584	1.653	1.681
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1.365	1.415	1.464	1.516	1.547	1.619
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	0.12	0.08	0.05	0.03	-0.001	-0.03
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.64	2.57	2.47	2.40	2.31	2.24

Таблиця 7

Ефективні заряди ( $\Delta q_i$ ), ефективні радіуси ( $R_{U_i}$ ) і енергії дисоціації  $D(\varphi_i)$  в залежності від міжатомних відстаней  $d_i$  Bi-Sb.

Параметри \ НГО Bi-Sb	Bi-Sb					
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
$d_i$ (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1.852	1.542	1.583	1.642	1.688	1.742
$R_{U_i}^{Sb}$ (Å)	1.315	1.358	1.417	1.458	1.512	1.558
$\Delta q_i$ ( $\varphi_i$ )	0.57	0.35	0.2	-0.05	-0.25	-0.45
$D(\varphi_i)$ (eV)	2.57	2.48	2.40	2.32	2.25	2.18

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

## Обговорення результатів

Як слідує з отриманих результатів приведених на рисунках (1) – (4) та в таблицях (1) – (7) застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість побудувати теоретичні моделі, що об'єднують узагальнену експериментальну інформацію на основі аналізу ізотермічних перерізів бінарних діаграм стану Bi-Sb, Bi-Te та Sb-Te при різних температурах, що дозволяє описати фазові переходи; процеси формування хімічного зв'язку потрійних системах Bi-Sb-Te.

Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях шляхом узагальнення різнобічних теоретичних досліджень з позиції хімічного зв'язку. Це, насамперед, формування кристалічної структури на основі вихідних компонентів (Bi, Sb, Te), де була врахована інформація про фізико-хімічні властивості та хімічний зв'язок вихідних елементів (таблиці 1 – 4), бінарних сполук на основі комбінації вихідних елементів (Bi-Sb, Bi-Te, Sb-Te) – (таблиці 5 – 7). Новим було те, що в роботі проведено розрахунки залежності параметрів розглянутих хімічних зв'язків від міжатомних відстаней (ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини на відповідних хімічних зв'язках та енергії дисоціації зв'язків що формують кристалічну структуру). Це дало можливість встановити межі, коли один і той же хімічний зв'язок в залежності від кристалічної структури та міжатомних віддалей може бути як донорним, так і акцепторним.

Новим в дослідженні потрійних систем *Bi-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 в областях рідина-кристал відділити межі діаграм евтектичного та перитектичного типу для розв'язання задач стабільних та метастабільних фаз, передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення.

Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів *Bi-Sb-Te*.

## Література

1. Anatyshuk 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. Слета Л.О., Іванов В.В. Квантова хімія. –Харків: Гімназія, 2008. – 443 с.
4. Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядковуваних 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. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві // Україна, Чернівці: Прут. – 1999. – 432 с.
6. Барчій І.С., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
7. Хансен М., Андерко К. Структура двойних сплавов. – М: Металлургиздат, 1962, т. 1,2.
8. Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядковуваних сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 2. Хімічний зв'язок та діаграми стану *Bi-Pb-Te* // Термоелектрика. – 2022. – №1. – С. 5 – 15.
9. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka.

Надійшла до редакції: 26.10.2023.

**Manyk O.M.,** *Cand.Sc (Phys-Math)*<sup>1</sup>

**Manyk T.O.,** *Cand.Sc. (Phys-Math)*<sup>2</sup>

**Bilynskiy-Slotylo V.R.,** *Cand.Sc. (Phys-Math)*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiy str.,

Chernivtsi, 58012, Ukraine;

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

<sup>2</sup> 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 THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON *Bi-Sb-Te*

*Theoretical models of ordered alloys of promising thermoelectric materials of Bi-Sb-Te ternary systems have been developed. Diagrams of distribution of phase regions in such systems have been constructed using binary state diagrams of the initial components (Bi-Sb, Bi-Te, Sb-Te). Calculations of electron density redistribution, dissociation energy, and effective radii of chemical bonds forming the crystal structure of Bi-Sb-Te depending on interatomic distances are given.*

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

### References

1. Anatyshuk 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. Sleta L.O., Ivanov V.V. (2008). *Kvantova khimia [Quantum chemistry]*. Kharkiv: Gimnaziia [in Ukrainian].
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. Manik O.M. (1999). *Multi-factor approach in theoretical materials science*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
6. Barchii I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod, Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
7. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1,2.
8. 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.
9. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka.

Submitted: 26.10.2023.