

**Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук, доцент<sup>1</sup>**  
**Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>**  
**Білінський-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,  
e-mail: 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 УПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 1. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *In-Cd-Sb***

*Використовуючи розроблений комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів побудовано схему розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані та ізотермічні перерізи на основі проміжних бінарних сполук *In-Sb*, *Cd-Sb*, *In-Cd*. Представлено розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) в системі *In-Cd-Sb* в залежності від міжатомних віддалей. Результати теоретичних розрахунків можуть бути використані при розробці технології одержання нових термоелектричних матеріалів на основі потрійних систем *In-Cd-Sb*. Бібл. 13, рис. 4, табл. 3.*

**Ключові слова:** діаграми станів, фазові переходи, хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, енергія дисоціації.

### **Вступ**

Пошук нових перспективних термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем. Слід відмітити кілька головних особливостей таких систем. Це насамперед утворення твердих фаз змінного складу в межах яких здійснюється неперервний перехід по хімічному складу та поступовий перехід від щільно упакованих кристалічних ґраток до шаруватих структур з відповідними змінами фізичних властивостей.

Природа хімічного зв'язку в таких сполуках змінюється в межах від металевого до іонного-меполярного в шаруватих підґратках. В свою чергу, зміна хімічного зв'язку вище згаданих сполук відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії, що в свою чергу пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових перетворень, як у твердому стані, так і в розплавах. Однак слід відзначити, що послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає. У зв'язку з цим, в даній роботі було поставлено задачу: отримати теоретичні схеми

діаграм стану потрійних систем (на прикладі *In-Cd-Sb*) за допомогою діаграм стану подвійних сплавів і провести розрахунки необхідних параметрів з використанням молекулярних моделей мікроскопічної теорії. Такий підхід дозволяє узагальнити експериментально отримані результати для бінарних та проміжних квазібінарних діаграм стану [1 – 4] на випадок потрійних систем. В свою чергу, це дозволило б додатково використати можливості цих діаграм стану: інформацію про характер фаз та фазовий склад речовини в залежності від температури, тиску та концентрації, об'єму, напруженості електричного та магнітного полів при розробці технологій отримання термоелектричних матеріалів на основі потрійних сполук. Наявність такої інформації дає можливість наблизитися до розв'язку проблеми теоретичного опису процесів плавлення та кристалізації таких систем.

### Діаграми стану

Для розв'язку поставленої задачі необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану [3 – 7], фізико-хімічних властивостей та теоретичних досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [8, 9] при побудові діаграм стану потрійних сполук. Розроблені теоретичні підходи було апробовано на потрійних сполуках *In-Cd-Sb*. Вибір був не випадковим, тому що на цих сполуках аналізувався вплив низькотемпературного елемента *In* на формування стабільних і метастабільних фаз в потрійних системах. Вплив *In* проводився шляхом побудови проміжних квазібінарних ізотермічних перерізів *In-Cd-Sb* (*In-Cd*, *In-Sb*, *Cd-Sb*) та розв'язку оберненої задачі. Суть її полягає в тому, що коли аналіз складної багатокомпонентної системи з проміжними сполуками є неможливим, то дослідження таких систем треба проводити, шляхом їх розділення на більш прості, згідно встановлених правил та закономірностей [10]. Вихідними даними було обрано елементи *In*, *Cd*, *Sb* та діаграми стану бінарних сполук *In-Cd*, *In-Sb*, *Cd-Sb*. На основі проаналізованих теоретичних і експериментальних правил і закономірностей слід побудувати потрійну діаграму стану *In-Cd-Sb*.

Представлена робота розпочинається з припущення, яке полягає в тому, що проміжні потрійні сполуки з потрібними властивостями на основі елементів *In*, *Cd*, та *Sb* існують і потрібно знайти умови їх отримання. На рис. 1 подана схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Cd-In-Sb*. На рис. 2-4 приведені ізотермічні перерізи при температурах:  $t_2 = 200^\circ\text{C}$ ,  $t_3 = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_4 = 400^\circ\text{C}$ .

На рис. 1-4 введено наступні позначення :

$\delta$  – тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки *In-Cd-Sb*;

$\alpha$  – твердий розчин на основі *Cd*;

$\beta$  – твердий розчин на основі *In*;

$\gamma$  – твердий розчин на основі *Sb*;

*L* – рідина (рідка фаза);

$\varepsilon$  – твердий розчин на основі проміжних бінарних сполук *Cd-In*;

$\rho$  – твердий розчин на основі *In-Sb*;

$\sigma$  – твердий розчин на основі *Cd-Sb*.

Згідно рис. 1 кожному квазіподвійному перерізу на основі потрійної сполуки відповідає замкнутий комплекс точок і ліній сумісної кристалізації двох фаз. Дані квазіподвійні перерізи поділяють загальну трикомпонентну систему *In-Cd-Sb* на шість вторинних потрійних систем. Слід зауважити, що при наявності додаткових експериментальних даних про проміжні квазіподвійні перерізи в потрійній системі число вторинних потрійних систем може бути і більшим. На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі  $t = 200^\circ\text{C}$ , яка нижча від температури плавлення *Cd* та

$Sb$  але вища за температуру плавлення  $In$ . З Рис. 2 можна зробити висновки, що значну частину перерізу займає рідина  $L$ . Присутній на рис. 2 конодний трикутник з рівноважними фазами  $L + \alpha + \epsilon$ ;  $L + \beta + \epsilon$ . Двофазна рівновага здійснюється первинними виділеннями кристалів  $\sigma + \gamma$ ;  $\rho + \gamma$ , а також  $\epsilon$  – кристалами (на основі сполуки  $In-Cd$ ) і рідиною.

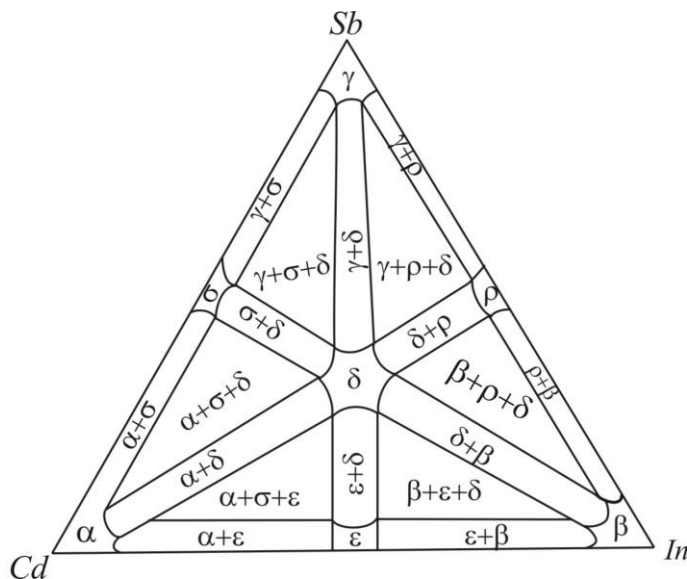


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані  $Cd-In-Sb$

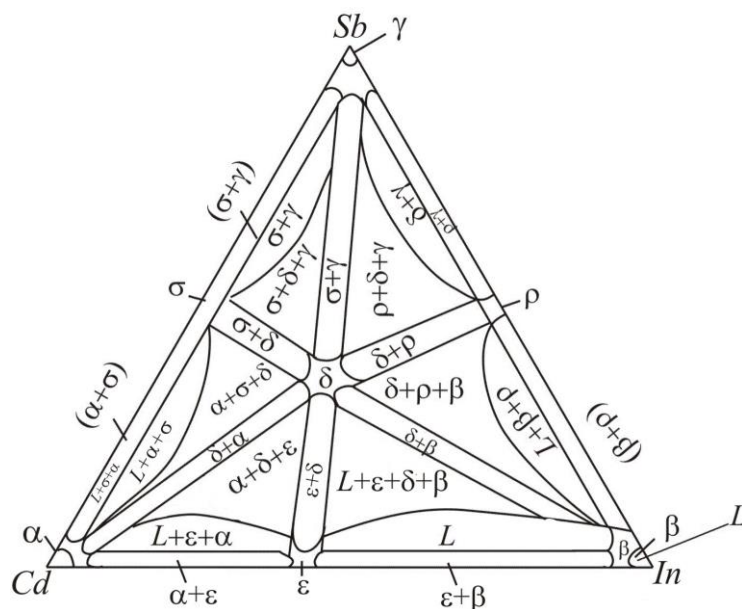


Рис. 2. Ізотермічний переріз  $Cd-In-Sb$  при  $t = 200\ ^\circ C$

На Рис. 3 ізотермічний переріз, при  $t = 300\ ^\circ C$ , яка нижча температури плавлення  $Sb$ , близька до температури плавлення  $Cd$  і вища температури плавлення  $In$ . Присутні конодні трикутники з рівноважними фазами  $L + \alpha + \epsilon$ ;  $L + \beta + \epsilon$ ;  $\sigma + \delta + \gamma$ ;  $\rho + \delta + \gamma$ . У рівновазі з рідиною знаходяться

первинні виділення кристалів *Cd* та *In* і проміжна бінарна сполука *Cd-In*.

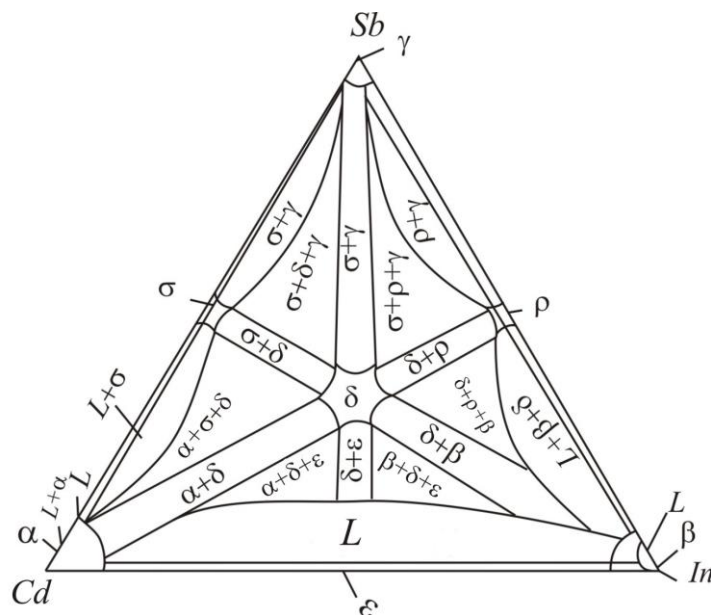


Рис. 3. Ізотермічний переріз *Cd-In-Sb* при  $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Третій ізотермічний переріз відповідає  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (див. рис.4), яка вища від температури плавлення *Cd* та *In* і нижча від температури плавлення *Sb*. Трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками  $\alpha + \sigma + \delta$ ;  $\gamma + \sigma + \delta$ ;  $\gamma + \rho + \delta$ ;  $\beta + \rho + \delta$ , двофазні рівноваги – лінійчатиими поверхнями  $\alpha + \sigma$ ;  $\sigma + \gamma$ ;  $\rho + \gamma$ ;  $\rho + \beta$ ;  $\delta + \rho$ ;  $\delta + \gamma$ ;  $\delta + \sigma$ .

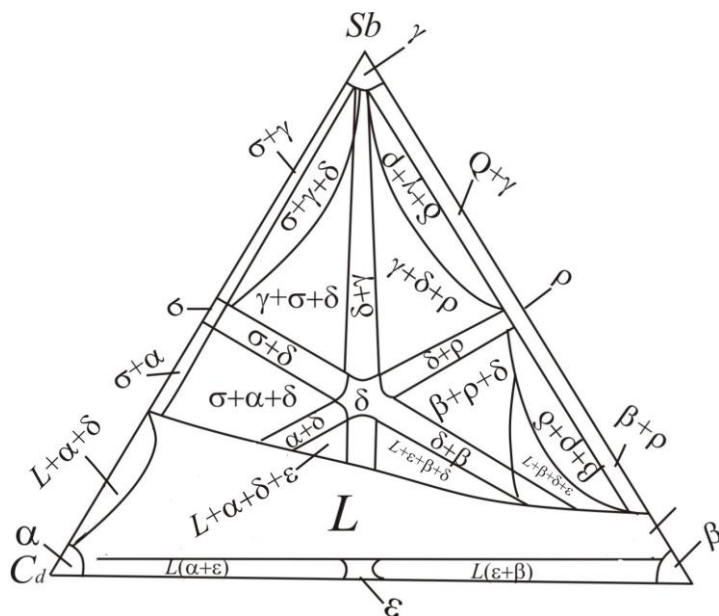


Рис. 4. Ізотермічний переріз *Cd-In-Sb* при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

1. визначити кількісні співвідношення співіснуючих фаз та їх концентрації;

2. встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграма плавлення), а також рівноваги фаз, пов'язаних з поліморфними перетвореннями в твердому стані;
3. розрізнити діаграми стану, що відповідають неперервному ряду твердих розчинів з точками рівних концентрацій де ліквідус та солідус торкаються (склад обох фаз в цих точках однаковий);
4. відділити межі діаграм стану евтектичного типу, коли компоненти змішуються у всіх відношеннях в рідкому стані, від діаграм з обмеженою розчинністю в твердій фазі перитектичного типу;
5. передбачити випадки інконгруентного плавлення, коли хімічна сполука при плавленні розпадається на тверду і рідку фази, склад яких відрізняється від складу вихідної сполуки.

Однак, ізотермічні зрізи не вказують температурних точок фазових переходів. В таких випадках для багатокомпонентних систем застосовують методи, що поєднують аналітичні та топологічні підходи, з розрахунками енергії взаємодії компонентів в обох фазах, що підвищує роль теоретичних розрахунків в побудові діаграм стану потрійних систем.

При цьому, слід також враховувати, що теоретичний аналіз багаточисельних емпіричних залежностей пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії, а також з появою якісно нових представлень, які не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а здебільшого заперечують деякі з них.

### Теоретичні моделі упорядкованих сплавів та хімічний зв'язок

Найбільш прості співвідношення, що відображають квантові закономірності будови і міжатомної взаємодії бінарних сполук були приведені в працях [8, 9]. Вони були отримані шляхом постулювання лінійної залежності числа електронів  $n$  на зовнішній оболонці атома від логарифма його радіуса Фермі  $R_u$ . Взаємозв'язок тангенса кута нахилу  $tg\alpha = \frac{\Delta \lg R_u}{\Delta n}$  та електронегативностей не дає можливості змінювати величини, що співставляються довільно.

Добре узгодження експериментальних даних дає наступна залежність:

$$\lg R_u^x = \lg R_{uA}^{(0)} - xtg\alpha_A, \quad (1)$$

де  $R_{uA}^{(0)}$  – радіус атома в незбудженому стані та  $x$  – валентність.

Так як рівняння (1) описує зміну  $R_u$  атомів  $A$  і  $B$  при зміні числа електронів на орбітах кожного, то допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь :

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^{(0)} - xtg\alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^{(0)} + xtg\alpha_B, \quad (3)$$

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

$d$  – сума іонних, радіусів, що дорівнює міжатомній віддалі.

Система рівнянь (2)-(4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних густин з різним рівнем густини на межі. Тому необхідні додаткові критерії, які дозволяють перевести систему (2)-(4) на формалізм квантової хімії, з урахуванням тонкої структури хімічного зв'язку. Для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних віддалей від ефективних зарядів. Результати аналізів показали, що в довільній точці, крім  $d_1 = d_{min}$  густина заряду на межі іонів різна. Утворення

зв'язку  $A-B$  супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто зв'язок стає донорним. При цьому відхід електронів ( $+\Delta q$ ) чи їх локалізація ( $-\Delta q$ ) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які має дана пара при  $d_1 = d_{min}$ . При такому підході система рівнянь (2)-(4) переходить в систему, що дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною і була розв'язана при відомому  $d_1$ . Таким чином, в результаті врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, вираз для енергії хімічних зв'язків набуває виду:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{c_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B)} \left( \frac{c_2 d_i}{d_1^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (5)$$

де  $R_{uA(B)}^0$  і  $tg\alpha_{A(B)}$  – коефіцієнти рівнянь (2)-(4) для атомів  $A$  і  $B$ , а  $R_{uA}$  і  $R_{uB}$  – ефективні радіуси їх іонів, в зв'язках  $A-B$  довжиною  $d_i$ ;  $i$  – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в сполучі;  $c_1$  і  $c_2$  – постійні,  $c_1$  – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (у випадку використання несистемних одиниць, коли віддаль вимірюється в ангстремах,  $c_1$  вимірюється в електронвольтах) та  $c_2$  – коефіцієнт, залежний від типу кристаличної 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, що описуються нееквівалентними гібридними орбіталями в розплавах антимонідів кадмію та індію. Особливістю хімічного зв'язку в кристалах є те, що кожен атом  $Cd$  в своєму найближчому оточенні має три атоми  $Sb$  і один  $Cd$ , а кожен атом  $Sb$  має три найближчих атоми  $Cd$  і один атом  $Sb$ . Всього п'ять сімейств НГО, різних як по міжатомних відстанях, так і по складу компонентів ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  – відповідають зв'язкам  $Cd-Sb$  різної довжини а також  $\varphi_4 (Sb-Sb)$  і  $\varphi_5 (Cd-Cd)$ ). Аналогічно оцінено структуру  $In-Sb$ . Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2)-(4) вихідних компонентів приведені в табл. 1. Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО в кристалах  $CdSb$  і  $InSb$  приведені в табл. 2 і табл. 3. При цьому, значення коефіцієнтів  $c_1$  і  $c_2$  в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь (2)-(4) вихідних компонентів

Z	Елемент	$R_u^0$ (Å)	$tg\alpha$
48	<i>Cd</i>	1.51	0.097
49	<i>In</i>	1.66	0.106
51	<i>Sb</i>	1.45	0.074

Таблиця 2

Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО CdSb

Параметри	Cd-Sb			Sb-Sb	Cd-Cd
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
$d_j^{експ} (\text{Å})$	2.8400	2.9100	2.8100	2.8100	2.9900
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.8390	2.9102	2.8102	2.810	2.9846
$R_u^{Cd} (\text{Å})$	1.4406	1.4813	1.4239	-	1.4947
$R_u^{Sb} (\text{Å})$	1.3990	1.4290	1.3860	1.405	-
$\Delta q (\varphi_j)$	0.2100	0.0860	0.2630	0.185	0.0500
$D^i (\text{eV})$	2.0300	1.9800	2.0500	2.3180	1.734

Таблиця 3

Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО InSb

Параметри	InSb
	$\varphi_1$
$d_j^{експ} (\text{Å})$	2.7973
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.797
$R_u^{In} (\text{Å})$	1.1839
$R_u^{Sb} (\text{Å})$	1.6137
$\Delta q (\varphi_j)$	0.385
$D^i (\text{eV})$	1.9893

## Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів показав, що запропонований в праці алгоритм розподілу фазових областей рівноваги потрійних систем у твердому стані та внесені уточнення шляхом побудови ізотермічних перерізів і розрахунків енергії міжатомної взаємодії вихідних компонентів, в залежності від міжатомних відстаней, добре узгоджуються з результатами досліджень термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку, що відповідає за появу стабільних та метастабільних фаз в розплавах потрійних систем наведеними в працях [11–13].

Представлені в статті результати розширюють технологічні можливості отримання нових матеріалів, шляхом врахування особливостей тонкої структури хімічного зв'язку, потрійних діаграм стану, евтектико-перитектичних і екзотермічних та ендотермічних реакцій при формуванні ближнього порядку в розплавах потрійних систем *In-Cd-Sb*.

## Висновки

1. Побудована схема розподілу фазових областей у твердому стані та ізотермічні перерізи, що уточнюють динаміку формування ближнього порядку хімічного зв'язку в потрійних системах розплавів *In-Cd-Sb*.
2. Запропоновано метод розрахунку параметрів хімічного зв'язку в потрійних системах *In-Cd-Sb*.
3. Проведено розрахунки ефективних радіусів та енергії дисоціації в потрійних системах *In-Cd-Sb*.
4. Отримані теоретичні результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку, з використанням методів мікроскопічної теорії та результатами досліджень термічного перегрупування атомів у розплавах, а також можуть бути використані під час розробки технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі *In-Cd-Sb* для застосування в термоелектриці.

## Література

1. Анатычук Л.И. 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  $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$ . – М: Наука, 1978. – 252 с.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М. Металургиздат. 1962. Т. 1, 2.
4. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. Phase diagram calculation: past, present and future // *Progress in Materials Science*. – 2004. – 49(3-4). – P. 313-345.
5. Ghasemi Masoomeh, Zanolli Zeila, Stankovski Martin, Johansson Jonas. Size- and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys // *Nanoscale*. – 2015. – Vol.7. – Iss. 41. – P. 17387-17396.
6. Ya Liu, Jean-Claude Tedenac. Thermodynamic modeling of the Cd–Sb–Zn ternary system // *Calphad*. – 2009. – Vol. 33. – Iss. 4. – P.684-694.
7. Snugovsky L., Perovic D. D., Rutter J. W. Experimental study of Bi–Cd–In phase diagram using conventional methods plus quenching and “solidification path” techniques // *Materials Science and Technology*. – 2000. – 16(9). – P. 968-978.
8. Маник М.О. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. // Україна. Чернівці: Прут. – 1999. – С. 432.
9. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // *Термоелектрика*. – 2018. – №4. – с. 14-28.



10. Дремлюженко С.Г. Системы на основе CdSb: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов. Справочник. – Черновцы: Рута. – 202. – 127 с.
11. Псарев В.И. Термическая перегруппировка атомов в расплавах Cd-Sb // Журнал физической химии. – 1997. – т.21. – №6. – С. 1022-1059.
12. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
13. 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.

Надійшла до редакції 14.04.2021

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

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

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

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет  
имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского 2, Черновцы,  
58012, Украина, e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua,  
e-mail: slotulo@gmail.com

<sup>2</sup>Военно-технический университет  
им. Ярослава Домбровского, ул. ген. Сильвестра Калиского, 2,  
Варшава 46, 00-908, Польша, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРАВЛЯЕМЫХ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ *In-Cd-Sb*

Используя разработанный комплексный подход для построения теоретических моделей упорядочиваемых сплавов тройных систем термоэлектрических материалов построена схема распределения фазовых областей для равновесия в твердом состоянии и изотермические сечения на основе промежуточных бинарных соединений *In-Sb*, *Cd-Sb*, *In-Cd*. Представлены расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) в системе *In-Cd-Sb* в зависимости от межатомных расстояний. Результаты теоретических расчетов могут использоваться при разработке технологии получения новых термоэлектрических материалов на основе тройных систем *In-Cd-Sb*. Библ. 13, рис. 4, табл. 3.

**Ключевые слова:** диаграммы состояний, фазовые переходы, химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, энергия диссоциации.

**Manyk Orest M., Dr. of Phys. and Math. Sciences, docent<sup>1</sup>**  
**Manyk Tetiana O., Dr. of Phys. and Math. Sciences<sup>2</sup>**  
**Bilynskiy-Slotylo Volodymyr R., Dr. of Phys. and Math. Sciences<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University  
2 Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,  
*e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua*

<sup>2</sup>Yaroslav Dombrowski Military University of Technology,  
2 gen. Sylwester Kaliski str., Warsaw 46, 00-908, Poland,  
*e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl*

## **THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF THERMOELECTRIC MATERIAL TERNARY SYSTEMS. 1. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *In-Cd-Sb***

*Using the developed comprehensive approach for building theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials, a diagram of the distribution of phase regions for equilibrium in the solid state and isothermal sections based on intermediate binary compounds In-Sb, Cd-Sb, In-Cd are constructed. Calculations of effective charges, effective radii, electron density redistribution, and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHOs) in the In-Cd-Sb system depending on interatomic distances are presented. The results of theoretical calculations can be used in the development of technology for new thermoelectric materials based on ternary In-Cd-Sb systems. Bibl. 13, Fig. 4, tabl. 3.*

**Key words:** state diagrams, phase transitions, chemical bond, nonequivalent hybrid orbitals, dissociation energy.

### **References**

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka (in Russian).
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniya grupy A<sup>II</sup> B<sup>V</sup> [Semiconductor compounds of A<sup>II</sup> B<sup>V</sup> group]*. Moscow: Nauka (in Russian).
3. Khansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynikh splavov T.1, 2 [Structure of double alloys. Vol.1, 2]*. Moscow: Metalurgizdat (in Russian).
4. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. (2004). Phase diagram calculation: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 49(3-4), 313-345.
5. Ghasemi Masoomeh, Zanolli Zeila, Stankovski Martin, Johansson Jonas. (2015). Size- and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys. *Nanoscale*, 7(41), 17387-17396.
6. Liu Ya., Tedenac Jean-Claudeac (2009). Thermodynamic modeling of the Cd-Sb-Zn ternary system. *Calphad*, 33(4), 684-694.
7. Snugovsky L., Perovic D. D., Rutter J. W. (2000). Experimental study of Bi-Cd-In phase diagram using conventional methods plus quenching and "solidification path" techniques. *Materials Science and Technology*, 16(9), 968-978.
8. Manik O.M. (1999). *Bahatofactoryni pidkhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach*

- in theoretical material science*]. Ukraine. Chernivtsi: Prut, 432 (in Ukrainian).
9. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of cadmium antimonide ordering alloys. *J. Thermoelectricity*, 4, 14-28.
  10. Dremliuzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb: diagrammy sostoianii, poluchenii i svoistva splavov. Spravochnik [CdSb-based systems: diagrams of state, preparation and properties of alloys. Handbook]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
  11. Psarev V.I. (1997). Thermal rearrangement of atoms in Cd-Sb melts. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 21(6), 1022-1059.
  12. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
  13. 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.

Submitted 14.04.2021