

МОЛЕКУЛЯРНІ АСПЕКТИ ЕКСТУЗІЇ В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ Bi-Sb-Te

Рибчаков Д. Є., Маник О. М.

*Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, e-mail:
o.manyk@chnu.edu.ua*

У роботі розглянуто теоретичні моделі хімічного зв'язку для екструзії термоелектричних матеріалів потрійних системах Bi-Sb-Te. Запропоновано комплексний підхід, що поєднує кристалохімічні методи, молекулярні моделі та обернені задачі для розрахунків параметрів міжатомної взаємодії. На основі розрахунків ефективних радіусів, зарядів та енергій дисоціації встановлено закономірності перерозподілу електронної густини в бінарних сполуках системи. Отримані результати дозволяють прогнозувати властивості розплавів, і можуть бути використані для оптимізації параметрів термоелектричних матеріалів.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, хімічний зв'язок, ефективні заряди, ефективні радіуси, енергія дисоціації, екструзія, матеріалознавство, термоелектрика.

Проблема рідкого стану – ключова у термоелектричному матеріалознавстві, пов'язана з плавленням і кристалізацією в процесі екструзії термоелектричного матеріалу. Існуючі теорії напівфеноменологічні, що призвело до відсутності завершеної мікроскопічної теорії неупорядкованих систем. Для її розвитку необхідні нетрадиційні методи, які б включали термодинамічні, статистичні та квантові закономірності, особливо для багатокомпонентних систем [3-5].

Об'єднання методів фізики та хімії їх узагальнення з позиції квантової хімії дозволило розглядати процеси упорядкування в сплавах, формування хімічного зв'язку та перерозподіл електронної густини в отримуваних термоелектричних матеріалах. У роботі використано молекулярні моделі та обернені задачі для розрахунків параметрів хімічного зв'язку в потрійних розплавах **Bi-Sb-Te**.

Для побудови моделей узагальнено дані щодо окремих компонентів (Bi, Sb, Te) та їх бінарних сплавів. Використано статистичний та кристалохімічний підходи: узагальнення радіусів Фермі (r_F) та іонні радіусів (R_{un}) привело до введення ефективних радіусів (R_u). [4] Залежність R_u від числа електронів (n) описується рівнянням:

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

де $R_{UA}^{(0)}$ - радіуси атомів A в незбудженому стані, а x - валентність.

Для опису хімічного зв'язку запроваджено систему рівнянь:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (2)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^{(0)} - (Z_{\min A} + \frac{\Delta e}{2}) \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (3)$$

$$\log R_{UB}^{ZB} = \log R_{UB}^{(0)} - (Z_{\min B} + \frac{\Delta e}{2}) \operatorname{tg} \alpha_B, \quad (4)$$

Енергія дисоціації зв'язку A-B:

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

де c_1, c_2 – коефіцієнти у першому наближенні рівні одиниці, R_{UA} і R_{UB} – ефективні радіуси іонів у зв'язках (A-B) довжиною d_i ; i – кількість нееквівалентних гібридних орбіталей ϕ_i кожної групи хімічних зв'язків (A-B):

Результати

Розраховано параметри хімічного зв'язку для компонентів та їх сполук (таблиці 1–4).

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь (1-4) вихідних компонентів

Z	Елементи	$R_u^{(0)} (A^0)$	$\operatorname{tg} \alpha$
83	Bi	1,63	0,068
52	Te	1,57	0,076
51	Sb	1,45	0,074

Section 1. Fundamental problems of physics, chemistry and ecology

Що стосується сполук Bi-Te; Bi-Sb; Sb-Te; то з ростом міжатомних віддалей в них також відбувається перерозподіл електронної густини і можуть проявлятися електронні властивості в розплавах як металізуючі рідини та напівпровідники з одно та двобічним розшаруванням [1-2].

Таблиця 2

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Bi-Sb.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Bi}(A^0)$	1,435	1,485	1,54	1,59	1,64	1,69	1,74	1,79	1,84
$R_U^{Sb}(A^0)$	1,265	1,315	1,36	1,41	1,46	1,51	1,56	1,61	1,66
$\Delta q(\varphi_i)$	0,8	0,58	0,37	0,15	-0,05	-0,25	-0,4	-0,6	-0,8
$D(\varphi_i)(ev)$	2,664	2,569	2,48	2,4	2,322	2,25	2,182	2,119	2,06

Таблиця 3

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Sb-Te.

Параметр и	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Sb}(A^0)$	1,3	1,345	1,392	1,44	1,49	1,535	1,58	1,63	1,68
$R_U^{Te}(A^0)$	1,4	1,455	1,508	1,56	1,61	1,665	1,72	1,77	1,82
$\Delta q(\varphi_i)$	0,63	0,435	0,23	0,0045	-0,16	-0,35	-0,52	-0,69	-0,86
$D(\varphi_i)(ev)$	2,481	2,392	2,308	2,232	2,161	2,093	2,029	1,97	1,913

Таблиця 4

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Bi-Te.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_U^{Bi}(A^0)$	1,39	1,438	1,48	1,535	1,58	1,63	1,68	1,728	1,77
$R_U^{Te}(A^0)$	1,31	1,362	1,42	1,465	1,52	1,57	1,62	1,672	1,73
$\Delta q(\varphi_i)$	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0	-0,2	-0,36	-0,54
$D(\varphi_i)(ev)$	2,74	2,643	2,552	2,467	2,388	2,314	2,262	2,178	2,116

Отримані результати розрахунків ефективних зарядів ефективних радіусів, енергій дисоціації добре узгоджуються з результатами термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку в системах Bi-Sb-Te; та приведені в таблицях 2-4. Приведені результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів екструзії термоелектричних матеріалів з програмованими властивостями на основі Bi-Sb-Te.

Висновки

1. Запропоновано комплексний підхід для опису міжатомної взаємодії в потрібних системах.
2. Вперше розглянуто потрібну системи **Bi-Sb-Te** на основі триангуляції, молекулярних моделей та обернених задач.
3. Результати можуть бути використані для розробки термоелектричних матеріалів, аналізу фазових перетворень та прогнозування властивостей матеріалів.

Список літератури

1. 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.
2. 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.
3. Manyk O.M. (1999). Multi-factor approach in theoretical materials science. Ukraine, Chernivtsi: Prut Publ.-432p.
4. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of Bi-Pb-Te. J. Thermoelectricity, 4, 13-27.
5. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2023). Theoretical models of ordered alloys of thermoelectric materials based on Bi-Sb-Te. J. Thermoelectricity, 4, 16-26.