

УДК: 537.32

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

О.М. Маник, Д.Є. Рибчаков, В.В. Лисько, В.В. Разіньков

Фазові рівноваги розплавів термоелектричних матеріалів на основі Bi-Sb-Se-Te

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, Чернівці, Україна, o.manyk@chnu.edu.ua

Розроблено теоретичні моделі впорядковуваних сплавів четвірних систем на основі Bi-Sb-Se-Te. Побудовано схему розподілу фазових областей четвірних систем на основі потрійних з використанням діаграм стану подвійних сплавів вихідних компонентів Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Te-Sb, Sb-Se, Te-Se. Приведено ізотермічні перерізи четвірних систем при різних температурах, на основі яких побудовано конодні трикутники та передбачено випадки конгруентного та інкогруентного плавлення для матеріалів з програмованими властивостями.

Ключові слова: хімічний зв'язок, діаграми стану, енергія дисоціації, ефективні заряди, ефективні радіуси, термоелектричні матеріали, упорядковувані сплави.

Подано до редакції 17 лютого 2025; прийнято до друку 13 серпня 2025.

Вступ

Складні потрійні та четвірні системи телуридів вісмуту давно привернули увагу термоелектриків. Це зумовлено тим, що зі зміною концентрації вихідних елементів в таких системах утворюються тверді фази змінного складу. Хімічний склад матеріалів впливає на їх фазовий стан, який в свою чергу залежить від зовнішніх дій: нагріву, охолодження, деформації. Що призводить до фазових перетворень, процесів, упорядкування в розплавах і сплавах що формують фізико-хімічні властивості отримуваних матеріалів.

Традиційно отримання термоелектричних матеріалів (ТЕМ) здійснювалось переважно методами кристалізації із розплаву [1]. Вдосконалення методів отримання ТЕМ на основі телуридів вісмуту приділяється багато уваги. Одним із напрямків такого вдосконалення були дослідження процесів формування хімічного зв'язку, фазових переходів в потрійних системах на основі телуридів вісмуту з використанням бінарних діаграм стану та молекулярних моделей [2-3], що дало обнадійливі результати, і дозволило встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал та області існування в рівновазі твердих розчинів, а також передбачити

випадки інкогруентного плавлення хімічних сполук різного складу. Саме в таких системах утворюються тверді фази змінного складу в межах яких здійснюється перехід як по хімічному складу, так і по структурі з відповідними змінами фізичних властивостей. Природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в широких межах, що відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії і пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах [4-6]. Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях з позицій хімічного зв'язку. Тому метою даної роботи була розробка наукових основ створення теоретичних моделей впорядковуваних сплавів четвірних систем Bi-Sb-Se-Te для знаходження оптимальних складів та режимів обробки, сплавів, сполук та твердих розчинів, які забезпечують найкращі експлуатаційні характеристики отримуваних матеріалів. Дана робота присвячена теоретичним моделям фазових рівноваг і діаграмам стану четвірних систем Bi-Sb-Se-Te.

Вибір вихідних компонентів був не випадковим. Основною задачею була розробка методів і підходів для покращення термоелектричних параметрів Bi_2Te_3 . Тому до складу отримуваної сполуки було введено Sb і Se. Температура плавлення Se в цій системі була найнижча, а Sb-найвища. Крім того, особливість полягала ще й в тому, що ці елементи разом з Bi і Te утворюють неперервні тверді розчини. Зміна атомних розмірів компонентів при утворенні твердих розчинів взаємозв'язана з міжатоною взаємодією і перерозподілом електронної густини, що впливає на формування стабільних і метастабільних фаз.

Таким чином використання багатокомпонентних систем для вдосконалення методів отримання ТЕМ із розплавів вимагає насамперед узагальнити методи побудови теоретичних моделей таких систем, які би враховували особливості кожного компонента, що входить до складу системи; дали можливість оцінювати міжатомну взаємодію в залежності від концентрації вихідних компонентів і температури з допомогою ізотермічних перерізів діаграм стану подвійних сплавів сполук та твердих розчинів з урахуванням евтектико-перетектичних закономірностей.

I. Теоретичні моделі діаграм стану Bi-Sb-Se-Te

При побудові теоретичних моделей було узагальнено результати експериментальних досліджень фізико-хімічних та квантових закономірностей вихідних компонентів Bi; Sb; Se; Te; діаграми стану бінарних систем на їх основі Bi-Sb; Bi-

Te; Bi-Se; Sb-Te; Sb-Se; Se-Te, та побудовано схему розподілу фазових областей у потрійних системах на їх основі: Bi-Sb-Te; Bi-Sb-Se; Sb-Se-Te; Bi-Se-Te. Таким чином четвірна система Bi-Sb-Se-Te була представлена методами триангуляції з допомогою діаграм стану бінарних систем вихідних компонентів у вигляді чотирьох потрійних взаємозв'язаних систем, що дозволило досліджувати динаміку фазових перетворень в залежності від температури як одну систему. Отримані результати приведено на рис. 1, де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі Bi;
- η – тверді фази на основі Bi-Se;
- β – тверда фаза на основі Te;
- χ – тверді фази на основі Sb-Se;
- γ – тверда фаза на основі Sb;
- θ – тверді фази на основі Bi-Sb-Se;
- λ – тверда фаза на основі Se;
- μ – тверді фази на основі Se-Te;
- δ – тверді фази на основі Bi-Sb;
- φ – тверді фази на основі Bi-Te-Se;
- σ – тверді фази на основі Sb-Te;
- ψ – тверді фази на основі Sb-Te-Se;
- ε – тверді фази на основі Bi-Te;
- L – рідина;
- ζ – тверді фази на основі Bi-Sb-Te;

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей четвірної системи Bi-Sb-Se-Te у твердому стані. Розроблений в даній роботі підхід дає можливість прослідкувати поділ четвірної системи Bi-Sb-Se-Te на чотири потрійних Bi-Sb-Te; Bi-Sb-Se; Sb-Se-Te; Bi-Se-Te; а ті в свою чергу кожна ще на шість впорядкованих потрійних підсистем з утворенням бінарних сполук, твердих розчинів та механічних

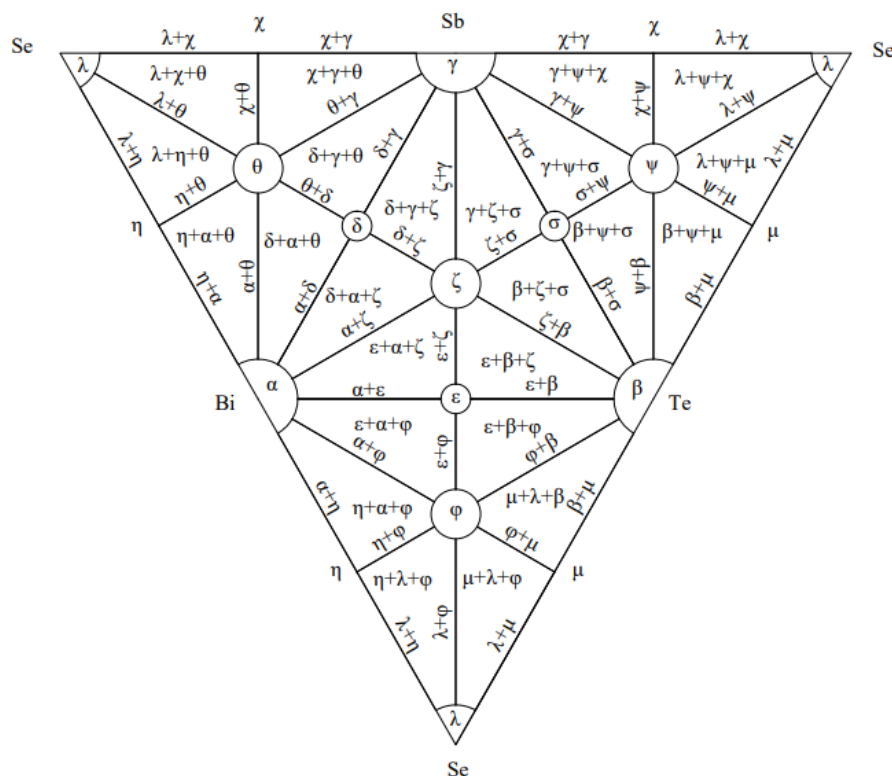


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей у твердому стані Bi-Sb-Se-Te.

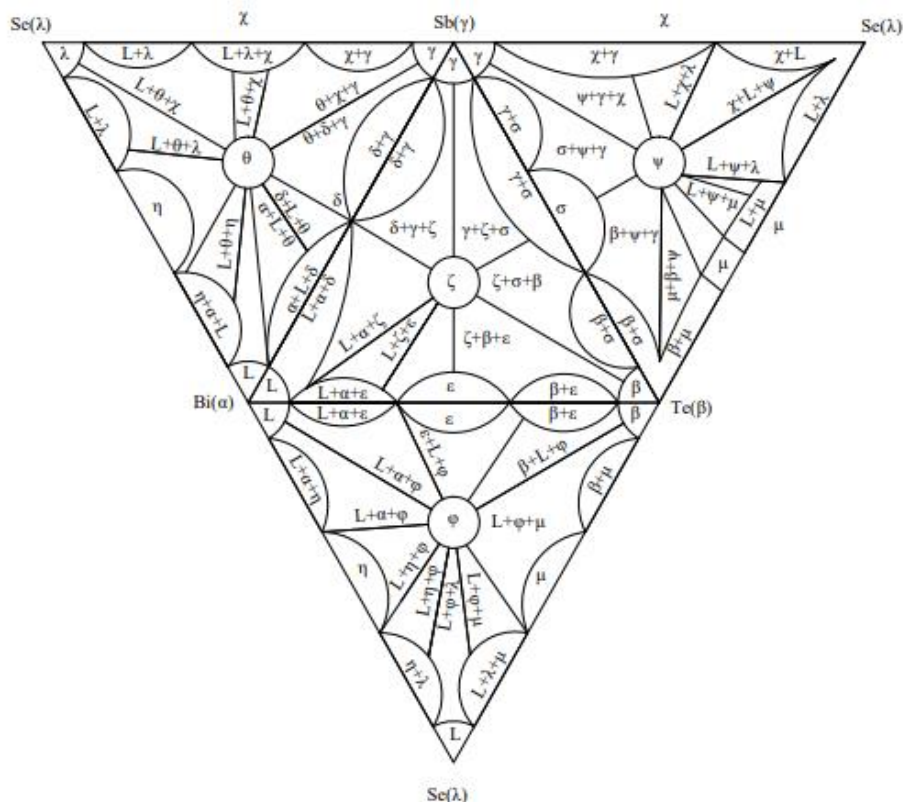


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Sb-Se-Te при 300°C

сумішей вихідних компонентів в розглядуваних підсистемах. Все це дозволяє більш детально відслідковувати умови утворення бінарних, потрійних, та четвірних сполук, утворення твердих розчинів, та механічних сумішей; досліджувати умови формування фазових переходів, області евтектик, перитектик в залежності від концепції та міжатомних віддалей вихідних компонентів з позиції хімічного зв'язку.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз Bi-Sb-Se-Te при температурі $t = 300^\circ\text{C}$. Ця температура є вищою за температуру плавлення вісмуту ($271,3^\circ\text{C}$) та селену (219°C) і нижчою за температуру плавлення телуру (453°C) та сурьми ($630,5^\circ\text{C}$). Це привело до того що частину перерізу Bi-Te; Bi-Sb; Sb-Se; Se-Te; займає рідина (L), а двофазні рівноваги (L, α), (L, ε), (L, δ), (L, λ), (L, χ), (L, μ) здійснюються первинними кристалами α і λ та кристалами ε і δ на основі Bi-Te та Bi-Sb, а також кристалами χ і μ на основі Se-Te та Sb-Se. Крім того на перерізах четвірної системи присутні конодні трикутники з рівноважними фазами (L, α, δ), (L, α, ε), (L, α, ζ), (L, δ, ζ), (L, ε, ψ) та (L, λ, μ), (L, λ, χ), (L, λ, η), (L, λ, ψ), (L, λ, θ).

Саме такий розподіл четвірних систем на потрійні, а ті в свою чергу на окремі сектори подвійних діаграм стану з використанням наявного емпіричного матеріалу дає можливість досліджувати процеси формування ближнього порядку хімічного зв'язку та тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення в четвірних системах.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз Bi-Sb-Se-Te при температурі $t = 400^\circ\text{C}$, яка як і в

попередньому випадку є вищою за температуру плавлення вісмуту і селену і близькою до температури евтектики $\text{Bi}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ ($t = 413^\circ\text{C}$) та $\text{Sb}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ ($t = 424^\circ\text{C}$). В цьому випадку рідина L займає більшу частину перерізу Bi-Sb ніж у попередньому випадку при $t = 300^\circ\text{C}$, а на зміну рівноважним фазам з конодними трикутниками (L + α + ε) та (L + α + δ) приходять фази (L + ε + δ). Аналогічна ситуація спостерігається і на трьох інших потрійних складових четвірної системи: Bi-Sb-Se;

Sb-Se-Te; Bi-Se-Te. При цьому на зміну рівноважним фазам (L + λ + χ), (L + λ + μ), (L + λ + η) приходять фази (L + χ + μ), (L + μ + φ). Це дає можливість досліджувати тонку структуру формування проміжних сполук в четвірних системах в залежності від концентрації вихідних компонентів.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз Bi-Sb-Se-Te при температурі $t = 500^\circ\text{C}$. При цьому на діаграмі Bi-Sb на відрізьку до 55 % Sb спостерігається рідка фаза. На відрізьку 55 – 87 % Sb спостерігається як тверда фаза Sb, так і тверді розчини на основі Bi-Sb. На діаграмі Se-Te на всьому інтервалі концентрацій спостерігається рідка фаза, що стосується діаграм стану Bi-Se та Bi-Te то при цій температурі спостерігається чітке розмежування рівноважних фаз: Bi_3Se ; Bi_7Se_3 ; Bi_2Se ; Bi_5Se_3 ; Bi_4Se_3 ; Bi_2Se_3 а також: Bi_7Te_3 ; Bi_2Te ; Bi_4Te_3 ; BiTe ; Bi_6Te_7 ; Bi_4Te_5 ; Bi_2Te_3 . При цьому найвища температура плавлення Bi_2Te_3 при $t = 586^\circ\text{C}$, а Bi_2Se_3 при $t = 705^\circ\text{C}$. Це може свідчити про те, що в цих сполуках відбувається перебудова кристалічної ґратки з поглинанням тепла. Характерним є те, що Se з температурною плавлення $t = 219^\circ\text{C}$ утворює сполуку

581

Порівнюючи діаграми стану Bi-Se; Bi-Te; та Sb-Se; Sb-Te; температура плавлення Bi_2Se_3 була 705°C а Bi_2Te_3 $t_{\text{пл}} = 586^\circ\text{C}$ то у випадку антимонідів селену та телуру ситуація протилежна: температура плавлення Sb_2Te_3 $t_{\text{пл}} = 617^\circ\text{C}$ а Sb_2Se_3 $t_{\text{пл}} = 590^\circ\text{C}$, що може бути, як і в попередньому випадку, зв'язаним з перебудовою кристалічної ґратки і вимагає додаткового дослідження.

Висновки

Застосування комплексного підходу до розв'язування 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; Bi-Se; Sb-Te; Sb-Se; Se-Te; при різних температурах і теоретичні методи та підходи до розв'язування технологічних задач з позиції хімічного зв'язку.

Представлені результати розширюють технологічні можливості отримання нових матеріалів шляхом врахування особливостей формування хімічного зв'язку, його тонкої структури бінарних, потрійних та четвірних систем та побудови їх діаграм стану, а також евтектико-перитектичних і екзотермічних та ендотермічних реакцій при формуванні ближнього порядку в розплавах Bi-Sb-Se-Te.

Запропонована в роботі схема розподілу фазових областей рівноваги четвірних систем у твердому стані та внесені уточнення шляхом побудови ізотермічних

перерізів з урахуванням термодинамічних особливостей бінарних та потрійних систем вихідних компонентів – добре узгоджуються з результатами досліджень термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку, що відповідає за появу стабільних та мета стабільних фаз в розплавах бінарних та потрійних систем вихідних компонентів, що входять до складу Bi-Sb-Se-Te[5-6].

Новим в дослідженні четвірних сполук Bi-Sb-Se-Te було те, що при побудові схеми розподілу фазових областей рівноваги застосовано метод оберненої триангуляції з використанням фізико-хімічних властивостей вихідних компонентів, бінарних сполук, та діаграм стану подвійних сплавів на їх основі. Це дало можливість побудувати конодні трикутники, визначити кількісні співвідношення фаз при різних температурах, а в областях рідина-кристал відділити межі діаграм евтектичного та перитектичного типу для розв'язування технологічних задач формування стабільних та метастабільних фаз, передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення в четвірних системах Bi-Sb-Se-Te при отриманні перспективних термоелектричних матеріалів з програмованими властивостями.

Це дозволяє встановити закономірності утворення сполук в системах і відкинути невдалі шляхи синтезу нових термоелектричних матеріалів, коли невідома діаграма станів. Окрім того за відсутності строгої мікроскопічної теорії неупорядкованих систем, отримані результати розширюють емпіричну базу нових теоретичних розробок.

Маник О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри термоелектрики та медичної фізики;
Рибчаків Д.Є. – аспірант кафедри термоелектрики та медичної фізики, м.н.с. Інституту термоелектрики НАН та МОН України;
Лисько В.В. – кандидат фізико-математичних наук,

В.о. директора, Інститут термоелектрики НАН та МОН України;
Разінков В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, Заступник директора з науково-технічної роботи.

- [1] L.I. Anatyshuk, Thermoelectric power conversion (Kyiv, Naukova Dumka, 2003).
- [2] O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskiy-Slotylo, *Theoretical models of ordered alloys of thermoelectric materials based on Bi-Sb-Te*. J. Thermoelectricity, 4, 16 (2023).
- [3] O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskiy-Slotylo, *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 (2021).
- [4] O.M. Manyk, Multi-factor approach in theoretical materials science (Ukraine, Chernivtsi: Prut Publ. 1999).
- [5] D.P. Belotskij, O.N. Manik, *On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1.* J. Thermoelectricity, 1, 21 (1996).
- [6] D.P. Belotskij, O.N. Manik, *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 (1996).

O.M. Manyk, D.E. Rybchakov, V.V. Lysko, V.V. Razinkov

Phase Equilibria of Melts of Thermoelectric Materials Based on Bi-Sb-Se-Te

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine, o.manyk@chnu.edu.ua

Theoretical models of ordered alloys of quaternary systems based on Bi-Sb-Se-Te have been developed. A scheme of distribution of phase regions of quaternary systems based on ternary systems has been constructed using phase diagrams of binary alloys of the initial components Bi-Te, Bi-Sb, Bi-Se, Te-Sb, Sb-Se, Te-Se. Isothermal cross-sections of quaternary systems at different temperatures are presented, on the basis of which conoid triangles are constructed and cases of congruent and incongruent melting are predicted for materials with programmable properties.

Keywords: chemical bond, state diagrams, dissociation energy, effective charges, effective radii, thermoelectric materials, ordered alloys.