

УДК: 537.32

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

О.М. Маник^{1,2}, М.М. Кречун^{1,2}, В.В. Лисько^{2,1}, В.В. Разінков²

Теоретичні моделі впорядковуваних сплавів термоелектричних матеріалів на основі Bi-Sn-Te

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, м. Чернівці, Україна, o.manyk@chnu.edu.ua

²Інститут термоелектрики НАН та МОН України, м. Чернівці, Україна

Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів на основі Bi-Sn-Te. Представлено розрахунки ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) в системі Bi-Sn-Te в залежності від міжатомних віддалей. Запропоновано схему вдосконалення технології комутації гілок термоелемента з урахуванням особливостей хімічного зв'язку.

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, ефективні радіуси, електронна густина, діаграми стану.

Подано до редакції 13.02.2025; прийнято до друку 13.06.2025.

Вступ

Телурид вісмуту вважається найбільш вивченим термоелектричним матеріалом [1]. Однак, незважаючи на багаторічні дослідження його фізико-хімічних властивостей, багато важливих питань залишаються нез'ясованими, а теоретичне пояснення багатьох емпіричних залежностей пов'язане з переглядом поглядів на проблему міжатомних взаємодій [2].

Актуальним залишається питання вивчення проблем синтезу нових термоелектричних матеріалів на основі телуридів. При цьому пошук нових перспективних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем, в яких утворюються тверді фази змінного складу і структури. Природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в широких межах і пов'язана з особливостями діаграм стану та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах [3].

Актуальним залишається також питання технології комутації гілок термоелемента, що суттєво впливає на якість термоелектричного модуля. Комутація – складний технологічний процес: необхідно отримати нероз'ємні сумісні за фізико-

хімічними властивостями контактні з'єднання між гілками р- і n-типів провідності при мінімумі втрат на електро- і теплопереходах при високій стабільності, достатній механічній міцності і стійкості до теплових змін [4].

Одним із способів комутації є пайка припоями, що містять олово та свинець. З часом вони дифундують в термоелектричний матеріал та погіршують його властивості. Тому виникає потреба зменшення дифузії припою в напівпровідниковий матеріал гілок термоелемента. Для цього між припоєм та термометричним матеріалом розміщують антидифузійні покриття, які запобігають дифузії хімічних елементів з матеріалу пластин в напівпровідник. Нанесення комутаційних шарів на поверхню напівпровідників може здійснюватися різними методами: хімічним, гальванічним та їх різновидностями. В даній роботі запропоновано схему вдосконалення технології комутації гілок термоелемента з урахуванням особливостей хімічного зв'язку вихідних компонентів досліджуваної системи.

Слід також зауважити, що при дослідженні складних систем класична схема розбиття їх на суму односторонніх експериментів уже не виявляє умов появи потрібних властивостей, а послідовної теорії

фазових перетворень з урахуванням хімічного зв'язку ще немає.

Відбувається пошук нових способів і підходів до вирішення таких задач. Розв'язок їх можливий шляхом об'єднання результатів експериментальних та теоретичних досліджень. Основою такого синтезу, згідно [5] є енергетичний підхід. Об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складової енергії дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах статистичними методами; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку в розплавах – квантово-хімічними методами; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків – методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [6].

Дана робота і продовженням робіт [2-6] і присвячена вирішенню проблем комутації з позиції хімічного зв'язку. Це дозволяє встановити закономірності утворення контактів на молекулярному рівні; оптимізувати потребу зменшення дифузії припою в напівпровідниковий матеріал гілок термоелемента. Окрім того, за відсутності строгої мікроскопічної теорії неупорядкованих систем, отримані результати розширюють емпіричну базу наявних теоретичних розробок.

I. Теоретичні моделі фазових рівноваг Bi-Sn-Te

При побудові схеми розподілу фазових областей Bi-Sn-Te необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень діаграм стану Bi-Sn, Bi-Te, Sn-Te.

У зв'язку з цим в даній роботі побудовано схеми розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані та проведено ізотермічні перерізи потрібних систем Bi-Sn-Te при різних температурах, що поєднують експериментальні та теоретичні підходи з розрахунками енергії взаємодії компонентів в потрібних системах. Отримані результати переведено на рисунках 1-5, де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі Bi;
- δ – тверда фаза на основі Bi-Sn;
- β – тверда фаза на основі Te;
- γ – тверда фаза на основі Sn;
- σ – тверда фаза на основі Sn-Te;
- λ – тверда фаза на основі Bi-Te;
- θ – тверді фази на основі проміжної сполуки Bi-Sn-Te;

L – рідина.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей Bi-Sn-Te у твердому стані. Чітко прослідковується поділ потрібної системи Bi-Sn-Te на шість впорядкованих потрібних підсистем. Це дає можливість розглядати питання міжатомної взаємодії як з позицій діаграм стану так і хімічного зв'язку.

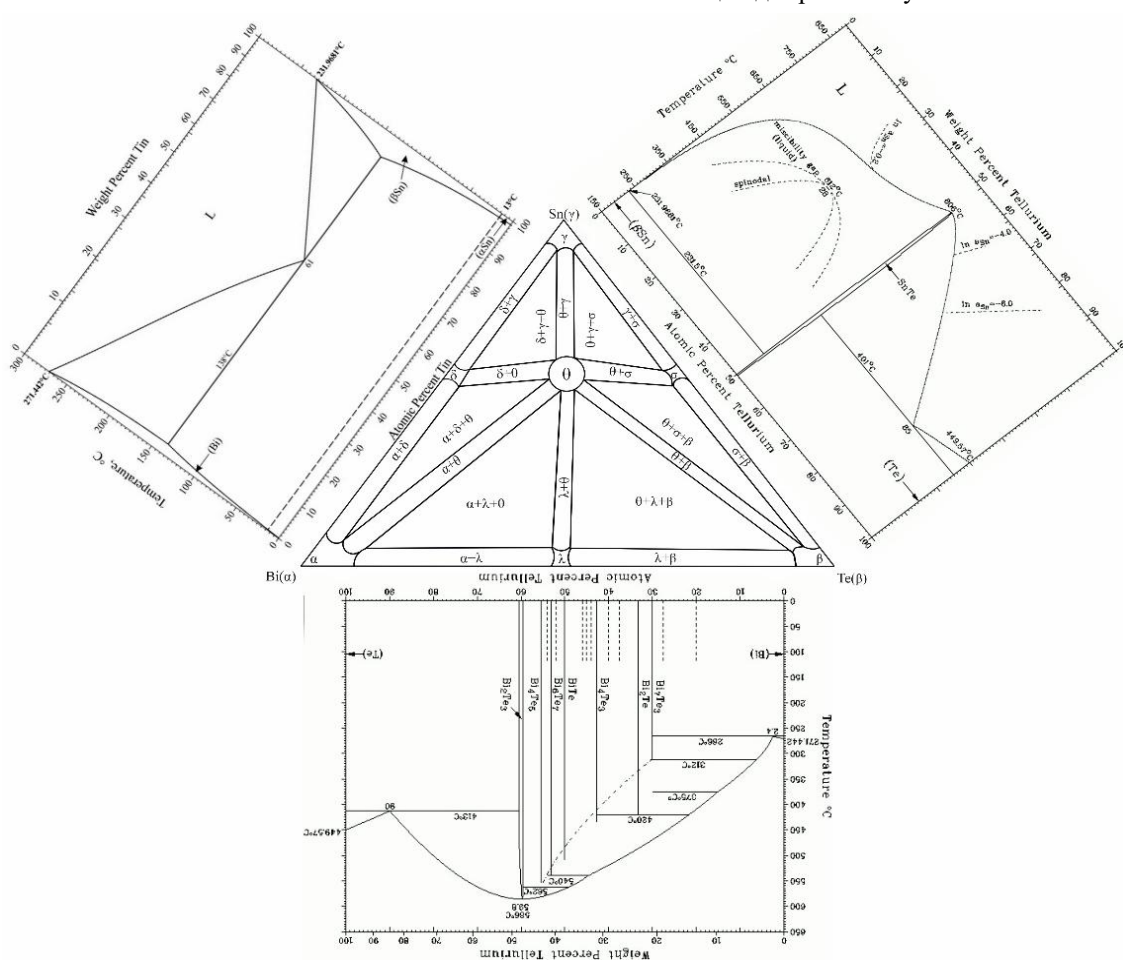


Рис. 1. Схема розподілу твердих фазових областей рівноваги у твердому стані Bi-Sn-Te.

При наявності додаткових експериментальних даних про проміжні сполуки, тверді розчини, механічні суміші – число впорядкованих потрійних систем може бути і більшим.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t=150^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення Bi, Sn, Te і в той же час вищою за температуру першої евтектики системи Bi-Sn (139°C). Двофазна рівновага $(L+\gamma)$; $(L+\alpha)$ здійснюється первинними кристалами α і γ та рідиною, а також δ -кристалами на основі сполук (Bi_nSn_m) і рідиною та утворюють конодний трикутник $(L+\delta+\theta)$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при температурі $t=200^{\circ}\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення вихідних компонентів, але вищою, ніж у попередньому випадку. Більшу частину перерізу Bi-Sn займає рідина. На відміну від попереднього випадку, на перерізі Bi-Sn присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $(L+\alpha+\theta)$; $(L+\delta+\theta)$; $(L+\gamma+\theta)$. При цій температурі підсистеми, не пов'язані з Bi-Sn залишаються без змін.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при температурі $t=300^{\circ}\text{C}$, яка є вищою за температуру плавлення Bi і Sn, але нижчою за температуру плавлення Te. В цьому випадку переріз Bi-Sn повністю займає рідина, а на перерізах Bi-Te і Sn-Te присутні конодні трикутники з рівноважними фазами, які здійснюються первинними кристалами β , а також σ - та δ -кристалами на основі сполук Bi_nTe_m і рідиною. Такий поділ потрійних систем на окремі

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

На рис. 5 приведено ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при температурі $t=420^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення Bi та Sn. Весь переріз Bi-Sn займає рідина, а на діаграмах Bi-Te і Bi-Sn трифазні діаграми представлені конодними трикутниками із фазами $(L+\theta+\beta)$; $(L+\sigma+\theta)$. Таким чином приведені ізотермічні перерізи дають можливість:

1. Встановити кількісні співвідношення співіснуючих фаз та їх концентрацій.
2. Визначити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал.
3. Передбачити випадки інконгруентного плавлення хімічних сполук різного складу.

Однак самі лише ізотермічні перерізи ще не вказують температур фазових переходів багатокомпонентних систем. Потрібні теоретичні моделі, що поєднують узагальнені експериментальні дані з розрахунками міжатоної взаємодії компонентів в різних фазах в залежності від міжатомних відстаней і підвищують роль теоретичних розрахунків при побудові діаграм стану багатокомпонентних систем.

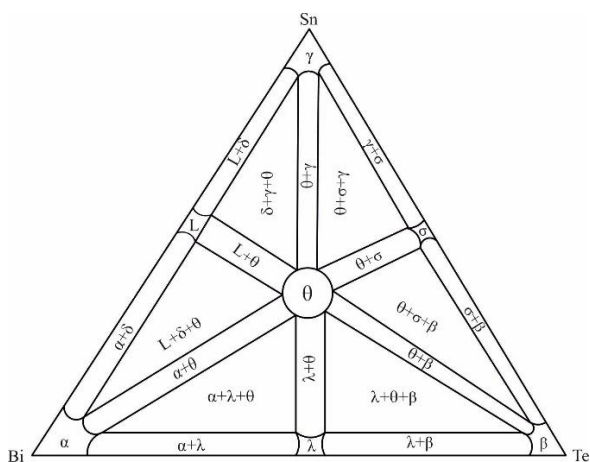


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при $t=150^{\circ}\text{C}$.

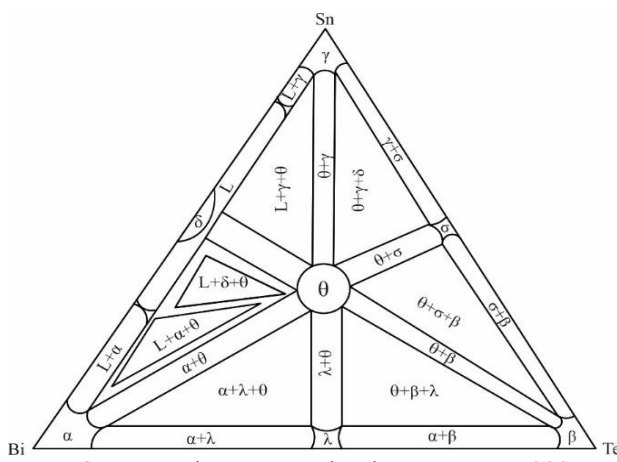


Рис. 3. Ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при $t=200^{\circ}\text{C}$.

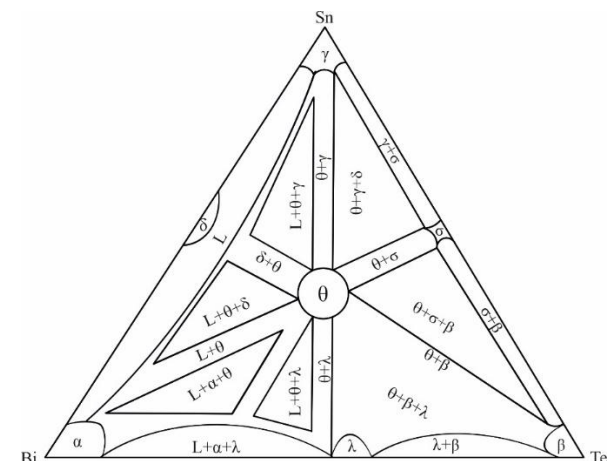


Рис. 4. Ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при $t=300^{\circ}\text{C}$.

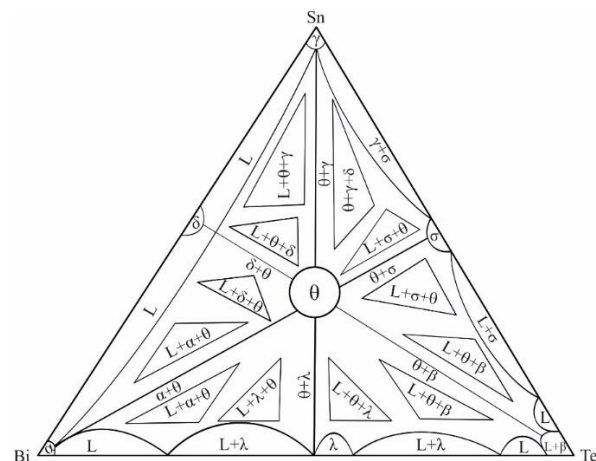


Рис. 5. Ізотермічний переріз Bi-Sn-Te при $t=420^{\circ}\text{C}$.

II. Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів Bi-Sn-Te

При побудові теоретичних моделей Bi-Sn-Te необхідно було узагальнити результати досліджень фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей динаміки формування хімічного зв'язку шляхом аналізу міжатомної взаємодії у вихідних компонентах; бінарних системах вихідних компонентів (Bi-Sn; Bi-Te; Sn-Te) та ізотермічних перерізів потрійних систем Bi-Sn-Te при різних температурах.

Розгляд вісмуту, як складового компонента Bi-Sn-Te показав, що в сполуках вісмут може мати різні ступені окиснення (від -3 до +5). Крім того на діаграмах стану (Bi-Sn) та (Bi-Te) Ві веде себе по-різному.

Діаграма стану (Bi-Sn) – діаграма з евтектикою. Температура евтектики складає 139°C [7], що є нижчою за температурою плавлення Bi (271,4°C) та Sn (231,9°C). Крім того тверді розчини Bi_nSn_m із складом $\text{Bi} \leq 13,1\%$ кристалізується з переохолодженням і є перенасиченими, з яких випадають кристали Ві зі зниженням температури.

Діаграма стану (Bi-Te) [8] – діаграма з виродженою евтектикою. Температура плавлення сполуки Bi_2Te_3 (586°C). Діаграма має також дві близько розміщені евтектики: біля Ві з вмістом Те (2,4%) і температурою 366°C та біля Те з вмістом Ві (10%) і температурою 413°C.

Діаграма стану (Sn-Te) [9] – також з виродженою евтектикою. Температура плавлення сполуки SnTe (806°C). Діаграма має дві близько розміщені евтектики: біля Sn з температурою 231,5°C при температурі плавлення Sn (231,9681°C) та біля Те з вмістом 15% Sn та температурою евтектики 401°C при температурі плавлення Те 449,57°C.

Теоретичний аналіз, приведених емпіричних залежностей пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії. Так, наприклад, розрахунок електронної густини між взаємодіючими атомами методами квантової механіки входить в протиріччя з тим, що утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою сферичних ковалентних електронних оболонок атомів та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків.

Для подолання протиріччя необхідно було узагальнити досвід і традиції статистичного, кристалохімічного та квантово-механічного підходів на випадок хімічного зв'язку [5].

Врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність кількості електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F . Емпіричну інформацію на основі кристалохімічного підходу можна об'єднати, ввівши представлення про неполяризовані іонні радіуси R_{Un} .

Оскільки і функції, в які входять радіуси Фермі $r_F = f(n)$ і рівняння, в які входять R_{Un} визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від відстані і числа утворюваних ними

зв'язків, то це дало підстави вважати поняття радіуса Фермі r_F і неполяризованого радіуса R_{Un} тотожними і позначити одним символом R_U – ефективні іонні радіуси [10].

Найбільш корисними при пошуках графічного розв'язку задачі про зв'язок R_U та n виявились чисельні значення електронегативності. Фіксуєчи положення прямих координатах $\lg R_U = f(n)$ було знайдено взаємозв'язок $\text{tga} = \frac{\Delta \lg R_U}{\Delta n}$ і електронегативності [10].

Добре узгодження комплексу дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами R_U та tga дає постульована залежність:

$$\lg R_{UA}^x = \lg R_{UA}^0 - x \text{tga}, \quad (1)$$

де R_{UA}^0 – радіус атомів А в незбудженому стані, а x – валентність.

Оскільки рівняння системи іонних радіусів описують зміну R_U атомів при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь:

$$\lg R_{UA}^{+x} = \lg R_{UA}^0 - x \text{tga}_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{UB}^{-x} = \lg R_{UB}^0 + x \text{tga}_B, \quad (3)$$

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

де d_1 – мінімальна віддаль між атомами А та В.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані (А-В) в сполуках і сплавах менші від значення d_{min} .

Необхідні додаткові критерії, що дозволяють систему (2) – (4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що в зоні зв'язуючих локалізованих орбіталей сферична симетрія електронної густини порушена і для $d_1 < d_{min}$ утворення зв'язків (А-В) 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 ($-\Delta e$) зарядів, які має дана пара при на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{\text{еф(АВ)}} = Z_{\text{min(АВ)}} + \left(\frac{\Delta e}{2}\right)$. Ці умови описуються системою рівнянь:

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - (Z_{\text{minA}} + \frac{\Delta e}{2}) \text{tga}_A, \quad (5)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - (Z_{\text{minB}} + \frac{\Delta e}{2}) \text{tga}_B \quad (6)$$

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (7)$$

Рівняння (2) – (4) та (5) – (7) подібні, але заміна x на $(Z_{\text{min}} + \frac{\Delta e}{2})$ змінює їх фізичний зміст. Функція $d_1 = f(Z_{\text{еф}})$ розрахована згідно кристалохімічного підходу ($Z_A = -Z_B$), коректна лише при $d_1 = d_{min}$, але цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв'язувалась при відомому d_1 .

Врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу дозволило отримати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

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

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

З допомогою приведених рівнянь виконані розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації хімічних зв'язків сполук і сплавів Bi-Sn-Te.

Результати розрахунків R_U^0 та $tg \alpha$ вихідних компонентів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Коефіцієнти R_U^0 та $tg \alpha$ вихідних компонентів

Z	Елемент	R_U^0 (Å)	$tg \alpha$
83	Bi	1,63	0,068
52	Te	1,57	0,076
50	Sn	1,35	0,0725

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси (R_{Ui}) і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 9$) структурних модифікацій Bi, Sn, Te вісмуту приведені в таблиці (2) – (7).

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

Властивості матеріалу, що визначаються градієнтом будь-якого параметра, залежать від геометрії структури. В найпростішому випадку, ця залежність пов'язана з різними способами передачі енергії. В інших випадках поведінка кожної фази залежить від характеристик суміжних фаз. При цьому спосіб знаходження усереднених характеристик залежатиме від форми і розподілу кожної фазової складової. Так, наприклад, теплопровідність та електропровідність багатофазних матеріалів підлягають правилу сумішей. На рис. 6 зображена залежність теплопровідності від розподілу фаз (моделі структури).

Ці моделі можна застосовувати також для електропровідності. На рис. 6а приведено паралельний розподіл фаз f_i . В такій моделі має місце паралельна провідність, тому

$$k_m = f_1 k_1 + f_2 k_2 + \dots, \quad (9)$$

де k_m – середня теплопровідність матеріалу.

У випадку моделі б) застосовують представлення про послідовну провідність і відповідно:

Таблиця 2.

Ефективні радіуси (R_{Ui}), ефективні заряди (Δq_i), і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ на міжатомних віддальх d_i Bi-Bi

НГО Bi-Bi Параметри	Bi-Bi								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
R_{Ui}^{Bi} (Å)	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
$\Delta q_i (\varphi_i)$	1,2037	0,9715	0,7473	0,531	0,321	0,12	-0,078	-0,269	-0,442
$D(\varphi_i)$ (eV)	2,96	2,854	2,755	2,663	2,578	2,497	2,421	2,35	2,35

Таблиця 3.

Ефективні радіуси (R_{Ui}), ефективні заряди (Δq_i), і енергії дисоціації $D(\varphi_i)$ на міжатомних віддальх d_i Sn-Sn

НГО Sn-Sn Параметри	Sn-Sn								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
R_{Ui}^{Bi} (Å)	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
$\Delta q_i (\varphi_i)$	0	-0,218	-0,428	-0,631	-0,828	-1,018	-1,202	-1,381	-1,554
$D(\varphi_i)$ (eV)	2,3	2,217	2,14	2,069	2,002	1,94	1,881	1,826	1,774

Таблиця 4.

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

НГО Te-Te Параметри	Te-Te								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
R_{Ui}^{Bi} (Å)	1,35	1,4	1,45	1,5	1,55	1,6	1,65	1,7	1,75
$\Delta q_i (\varphi_i)$	0,663	0,655	0,454	0,261	0,073	-0,108	-0,264	-0,455	-0,62
$D(\varphi_i)$ (eV)	2,551	2,46	2,755	2,295	2,221	2,152	2,087	2,025	1,968

Таблиця 5.

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

НГО Bi-Te Параметри	Bi-Te								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1,350	1,438	1,48	1,535	1,58	1,63	1,68	1,728	1,77
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1,31	1,362	1,42	1,465	1,52	1,57	1,62	1,672	1,73
Δq_i (φ_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	3,388	2,314	2,262	2,178	2,116

Таблиця 6.

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

НГО Bi-Sn Параметри	Bi-Sn								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{U_i}^{Bi}$ (Å)	1,48	1,53	1,588	1,64	1,694	1,7465	1,8	1,853	1,905
$R_{U_i}^{Sn}$ (Å)	1,22	1,27	1,312	1,36	1,406	1,4535	1,5	1,547	1,595
Δq_i (φ_i)	0,58	0,4	0,1684	-0,0414	-0,2443	-0,4408	-0,631	-0,816	-0,9954
$D(\varphi_i)$ (eV)	2,586	2,4085	2,4085	2,329	2,2545	2,185	2,1	2,057	1,99923

Таблиця 7.

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

НГО Sn-Te Параметри	Sn-Te								
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
d_i (Å)	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
$R_{U_i}^{Sn}$ (Å)	1,251	1,2957	1,341	1,386	1,431	1,475	1,52	1,565	1,61
$R_{U_i}^{Te}$ (Å)	1,449	1,5038	1,559	1,614	1,669	1,725	1,78	1,835	1,89
Δq_i (φ_i)	0,4584	0,246	0,040	-0,1583	-0,35	-0,5296	-0,716	-0,8908	-1,06
$D(\varphi_i)$ (eV)	2,4102	2,3237	2,243	2,168	2,098	2,032	1,97	1,912	1,857

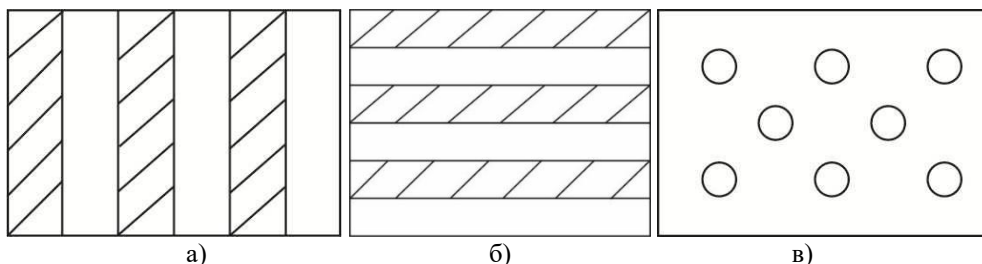


Рис. 6. Залежність теплопровідності від розподілу фаз (моделі структури).

$$\frac{1}{k_M} = \frac{f_A}{k_A} + \frac{f_B}{k_B} + \dots, \quad (10)$$

стійкість до теплових змін.

У випадку двофазної структури, матимемо:

$$k_M = \frac{k_A + k_B}{f_A k_A + f_B k_B}, \quad (11)$$

У випадку в) зображена матриця з дисперсною фазою. В залежності від форми фази – способи усереднення можуть бути різні.

Отримані в даній роботі результати добре узгоджуються з приведеними в роботі [4] етапами створення антидифузійних і комутаційних структур, що мають мати сумісні за фізико-хімічними властивостями контактні з'єднання між гілками n- і p-типу; мінімальні втрати на електро- і теплопереходах; високу стабільність; достатню механічну міцність;

Висновки

Як слідує з результатів приведених таблицях (2) – (7) з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації хімічних зв'язків зменшується, а перерозподіл електронної густини міняє знак в широкому інтервалі міжатомних віддалей:

Bi-Bi ($3,2 \leq d_1 \leq 3,3$); Bi-Te ($3,2 \leq d_1 \leq 3,3$);
Te-Te ($3,1 \leq d_2 \leq 3,2$); Bi-Sn ($2,9 \leq d_3 \leq 3$);
Sn-Te ($2,9 \leq d_3 \leq 3$); Sn-Sn ($2,7 \leq d_4 \leq 2,8$);

Це означає, що хімічні зв'язки можуть бути за певних умов як «донорами» так «акцепторами» – можуть як покращувати так і погіршувати якість

термоелектричного матеріалу на основі Bi-Sn-Te та якості комутації.

Таким чином використання отриманих результатів досліджень електронних властивостей Bi, Sn, Te Bi-Te, Bi-Sn, Sn-Te дають можливість прогнозувати форму ліквідуса, а значить і тип плавлення отриманого матеріалу на основі Bi-Sn-Te.

Отримані в роботі результати розрахунків ефективних зарядів, енергій дисоціації, ефективних радіусів добре узгоджуються з результатами термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку і розширюють технологічні можливості при розгляді фазових

перетворень зумовлених руйнуванням існуючих зв'язків та утворенням нових.

Маник О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри термоелектрики та медичної фізики
Кречун М.М. – аспірантка, м.н.с.;
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. Anatychuk, Thermoelectric power converters (Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka, 2003).
- [2] D.P. Belotskii, O.N. Manik, *On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularizes of elevate manifestation in the state diagrams*, J. Thermoelectricity, 1, 21 (1996).
- [3] D.P. Belotskii, O.N. Manik, *On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts*, J. Thermoelectricity, 2, 23 (1996).
- [4] M.M. Krechun, *Galvanic Interconnects for Thermoelectric Cooling Modules*, Physics and chemistry of solid state, 20(1), 83(2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.88>.
- [5] O.M. Manik, Multifactorial approach in theoretical materials science (Prut, Chernivtsi, 1999).
- [6] D.P. Belotskii, O.N. Manik, (2004). *On the relationship between electronic properties and structure of melts of thermoelectric materials with state diagrams. Classification of electronic melts of semiconductors*, J. Thermoelectricity, 1, 33 (2004).
- [7] H. Okamoto, *Bi-Sn (Bismuth-Tin)*, JPEDAV, 31, 205 (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-010-9659-y>.
- [8] S.-W. Chen, S.-T. Lu, J.-S. Chang, *Bi-In-Te phase diagram*, Journal of Alloys and Compounds, 722, 499 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.144>.
- [9] R.C. Sharma, Y.A. Chang, *The Sn-Te (Tin-Tellurium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, (7), 72 (1986).
- [10] E.V. Prikhodko, *The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances* (Naukova Dumka, Kyiv, 1973).

О.М. Manyk^{1,2}, М.М. Krechun^{1,2}, V.V. Lysko^{2,1}, V.V. Razinkov²

Theoretical models of ordered alloys of Bi-Sn-Te based thermoelectric materials

¹Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, o.manyk@chnu.edu.ua;

² Institute of Thermoelectricity of the National Academy of Sciences and the Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine

A comprehensive approach has been developed for constructing theoretical models of Bi-Sn-Te based ordered alloys. Calculations of effective radii, redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) in the Bi-Sn-Te system depending on interatomic distances have been presented. A scheme for improving the technology of switching the thermoelement legs, taking into account the peculiarities of the chemical bond, has been proposed.

Keywords: theoretical models, chemical bond, effective radii, electron density, state diagrams.