

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Штейфан А.Я., н.с.

## ПАРАМЕТРИ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ЗВ'ЯЗКІВ Ga — Se

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: sidey@yandex.ua

Нещодавно ми взяли участь в дослідженні області гомогенності сполуки GaSe [1]. Зокрема, нами здійснено рентгенівський фазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків бінарної системи Ga–Se. Однак за рамками публікації [1] залишився одержаний нами цікавий побічний науковий матеріал, котрий стосувався кристалохімічного аналізу сполук в системі Ga–Se і може бути використаний при вивченні інших кристалічних структур, що містять хімічний зв'язок Ga–Se. З огляду на вищезгадане, ми вирішили представити наші неопубліковані результати у вигляді окремої роботи.

Відомо, що бінарна система Ga–Se характеризується утворенням двох проміжних сполук: GaSe і Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [2]. Сполука GaSe характеризується утворенням, як мінімум, чотирьох політипних видозмін [3], тоді як стабільною фазою сполуки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> є її низькотемпературна моноклінна модифікація з просторовою групою Cc [2]. Високотемпературна модифікація Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> є варіантом кубічної структури сфалериту з частковим (на 2/3) заповненням позиції катіону [4].

Значною мірою успішність проведення РФА досліджуваних зразків ґрунтується на коректному моделюванні порошкограм за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм. Критично важливою інформацією для моделювання порошкограм є *коректна* структурна модель фази, присутньої в зразках.

Структура моноклінної фази Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в літературі була представлена двічі [5, 6]. Із порошкової дифрактограми Lübbers & Leute [5] вперше одержали структурну модель моноклінної фази Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, котру розглядали як zdeформований варіант гіпотетичної кубічної фази, одержаної шляхом впорядкування сфалеритної фази. Пізніше Ghémarд *et al.* [6] у незалежному монокристалічному

дослідженні загалом підтвердили будову структури моноклінної фази Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [5], однак міжатомні відстані в обох структурних моделях суттєво відрізнялись. За цих умов нам довелось шукати відповідь на запитання, чи є опубліковані в роботах [5, 6] структури такими, що стосуються однієї й тієї ж фази Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Для відповіді на це запитання ми звернулись до *моделі зв'язкової валентності* [7-9].

Розроблена Л. Полінгом і розвинута І.Д. Брауном *модель зв'язкової валентності* (МЗВ; в англійській літературі – "*the bond valence model*") [7-9] протягом останніх років набула загального визнання в структурній неорганічній хімії. Найбільш широко МЗВ застосовується для перевірки коректності визначених кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією, а також для оцінки стійкості кристалічних структур [8, 9]. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності (у сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) А координативної сфери [AX<sub>n</sub>] та протилежно зарядженим лігандом Х. Числове значення ЗВ (s<sub>AX</sub>), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку А — Х зазвичай розраховується за емпіричною формулою  $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$ , де r<sub>AX</sub> – міжатомна відстань, r<sub>0</sub> та b – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) А і Х (r<sub>0</sub> відповідає міжатомній відстані з формальною одиничною зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" 0.37 Å). У двох відомих фундаментальних роботах [10, 11] параметри r<sub>0</sub> та b = 0.37 Å були визначені для

близько тисячі пар  $A/X$  різних сортів атомів (іонів); при цьому, незважаючи на фіксовану величину  $b$ , для переважної більшості типів

зв'язку опубліковані параметри ( $r_0$ ;  $b$ ) демонструють задовільну якість.

**Таблиця 1.** Суми ЗВ для атомів у структурних моделях  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [5, 6]

Lübbbers & Leute [5]		Ghémard <i>et al.</i> [6]	
Атом	Сума ЗВ (в.о.)	Атом	Сума ЗВ (в.о.)
Ga1	3.41 [+14%]	Ga1	2.92 [-3%]
Ga2	3.41 [+14%]	Ga2	2.94 [-2%]
Se1	1.70 [-15%]	Se1	1.94 [-3%]
Se2	2.56 [+28%]	Se2	1.89 [-6%]
Se3	2.56 [+28%]	Se3	2.03 [+2%]

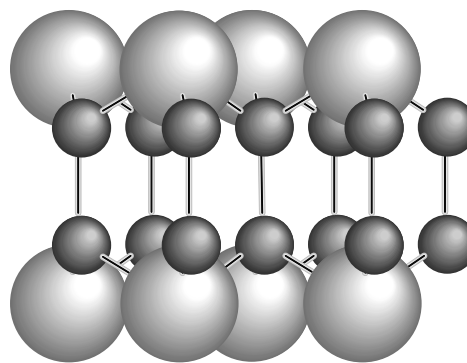
У якісно розшифрованих стійких впорядкованих структурах сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення – відхилення зазвичай не перевищує 10%. Для надійно визначеної структурної моделі, значні відхилення сум ЗВ від ступенів окиснення і/або нерівномірний розподіл сум ЗВ між однотипними атомами свідчать про відносну нестабільність досліджуваної структури.

Для аналізу кристалічних структур  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , опублікованих в роботах [5, 6], ми скористались параметрами ЗВ ( $r_0 = 2.305 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ), розрахованими за методикою, запропонованою в роботі [12].

Слід відмітити, що ми неодноразово вказували на методологічні проблеми використання константи  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [13, 14] при коректному моделюванні кореляційних кривих  $s_{AX} - r_{AX}$ , котрі існують в широких інтервалах  $s_{AX}$  і  $r_{AX}$ . Для таких кривих фіксація одного з двох уточнюваних параметрів неминує призводить до погіршення якості апроксимації. Однак кореляційна крива  $s_{AX} - r_{AX}$  для пари іонів  $\text{Ga}^{3+}/\text{Se}^{2-}$  існує в досить вузьких межах (в околі величини  $s_{AX} = 0.75$  в.о. [15]), і тому використання константи  $b = 0.37 \text{ \AA}$  у цьому випадку прийнятне.

Міжатомні відстані у структурних моделях  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , опублікованих в роботах [5, 6], розраховувались за допомогою програми *PLATON* [16]; суми ЗВ розраховувались за допомогою програми *VALENCE* [17]. Результати кристалічного

аналізу структурних моделей  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  представлені в Таблиці 1.



**Рис. 1.** Шар  $\{\text{Ga}_2\text{Se}_2\}$  у структурах  $\text{GaSe}$ .

Як свідчать величини сум ЗВ, представлені в Таблиці 1, структурна модель  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , одержана в роботі [5], є однозначно помилковою і не може використовуватись для РФА як еталон. Натомість, структура  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , опублікована в роботі [6], є надійно визначеною і може бути рекомендована для РФА зразків із очікуваною присутністю фази  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

Не менш важливим висновком, зробленим нами при застосуванні МЗВ до системи  $\text{Ga-Se}$ , є придатність параметрів  $r_0 = 2.305 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  до кристалічного аналізу структур, що містять хімічний зв'язок між  $\text{Ga}^{2+}$  та  $\text{Se}^{2-}$  (в тім числі, до аналізу фаз  $\text{GaSe}$ ).

Як показано в роботі [3], всі відомі політипні видозміни сполуки  $\text{GaSe}$  складаються із шарів  $\{\text{Ga}_2\text{Se}_2\}$  (Рис. 1) і відрізняються лише способом укладки таких

шарів. В межах одного шару, кожен з атомів Ga (темні кульки на Рис. 1) формує чотири ковалентні зв'язки: один зв'язок Ga — Ga [довжиною 2.457(18) Å] і три зв'язки Ga — Se [2.463(15) Å]. У свою чергу, кожен з атомів Se (світлі кульки на Рис. 1) формує три ковалентні зв'язки Se — Ga.

Використовуючи параметри ЗВ  $r_0 = 2.305$  Å і  $b = 0.37$  Å, а також вищезгадані міжатомні відстані, легко переконались, що суми ЗВ, розраховані для атомів Ga і Se (1.96 в.о. в обох випадках) у політипних видозмінах GaSe, дуже близькі до теоретичних значень (2 в.о.).

### Список використаних джерел

1. Zavrazhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta* 2012, 527, 118-124.
2. Okamoto H. Ga–Se (Gallium–Selenium). *J. Phase Equilib. Diffusion*. 2009, 30(6), 658.
3. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal Structure and Interatomic Distances in GaSe. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1975, 31(2), 469-475.
4. Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949, 259(1-4), 135-142.
5. Lübbers D., Leute V. The Crystal Structure of β-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 1982, 43(3), 339-345.
6. Ghémard G., Jaulmes S., Etienne J., Flahaut J. Structure de la phase ordonnée du sesquiséléniure de

gallium, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr.* 1983, C 39(8), 968-971.

7. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.
8. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P. 288.
9. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858-6919.
10. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B 41(4), 244-247.
11. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B 47(2), 192-197.
12. O'Keeffe M., Brese N.E. Atom sizes and bond lengths in molecules and crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113(9), 3226-3229.
13. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. *Acta Crystallogr.* 2008, B 64(4), 515-518.
14. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the Sb<sup>3+</sup>/O<sup>2-</sup> ion pair. *Acta Crystallogr.* 2010, B 66(3), 307-314.
15. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? *Acta Crystallogr.* 1988, B 44(6), 545-553.
16. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7-13.
17. Brown I.D. VALENCE: a program for calculating bond valences. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(4), 479-480.

Стаття надійшла до редакції: 11.09.2015.

## THE BOND VALENCE PARAMETERS FOR THE Ga — Se BONDS

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

The bond valence parameters  $r_0 = 2.305$  Å and  $b = 0.37$  Å have been determined for the Ga — Se chemical bonds, including the bonds formed by the Ga<sup>3+</sup> and Ga<sup>2+</sup> cations with the Se<sup>2-</sup> anions. Using the determined  $r_0$  and  $b$  parameters, the correctness of the crystal structure models reported earlier by different group of authors for the monoclinic Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> phase has been successfully checked within the framework of the bond valence model, and the poorly determined model has been detected. It has also been shown that the crystal structures of the GaSe polytypes can be successfully validated by using the above set of the bond valence parameters.