

УДК 546.536.42

## ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У СПОЛУКАХ ТИПУ $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$ , $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$ ТА $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$ ( $B^{IV}$ – Sn,Pb; $X^{VI}$ – S,Se,Te)

Малаховська Т.О., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Розвиток сучасної науки та новітніх технологій ставить перед неорганічною хімією нові завдання, серед яких значна увага приділяється одержанню та дослідженню кристалічної будови сполук з якісно новими фізико-хімічними та електрофізичними характеристиками. Одним із джерел матеріалів із цінними властивостями є складні халькогенідні матеріали та сплави на їх основі, які знайшли широке використання в техніці завдяки широкому спектру властивостей – висока термоелектричність, фотопровідність, хороша термічна стійкість тощо.

Питання встановлення залежності між властивостями сполук і природою хімічного зв'язку є однією із основних задач хімії та фізики напівпровідників. У певній мірі вирішення цієї задачі важливе і з точки зору прогнозування сполук із заданою структурою і властивостями. У напівпровідникових сполуках існує певна кореляція між складом, хімічною будовою та його властивостями. Із збільшенням частки ковалентної складової хімічного зв'язку речовини зростає рухливість носіїв струму, зростання іонної складової призводить до зворотного впливу. У той же час, зростання металічної складової зв'язку зменшує ширину забороненої зони і в цьому відношенні металічний зв'язок протистоїть іонному. Змінюючи характер хімічного зв'язку в сполуках, можна здійснювати цілеспрямований синтез напівпровідникових матеріалів з необхідними властивостями. Хімічний зв'язок у бінарних і тернарних напівпровідникових сполуках, зазвичай, має змішаний характер – ковалентно-іонний і ковалентно-іонно-металічний. Специфіка зв'язку

обумовлюється наявністю у кристалічних структурах атомів різних елементів, які відрізняються значеннями електронегативностей, що сприяє різній поляризації хімічних зв'язків.

Вивчення фізико-хімічної взаємодії в квазіподвійних системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ ,  $Tl_2S(Se,Te)-Sn(Pb)S(Se,Te)$  показали, що вони характеризуються утворенням проміжних тернарних сполук двокатіонного типу  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$ ,  $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$  та  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$  з конгруентним характером плавлення [1-6]. Синтез тернарних фаз здійснювали однотемпературним методом шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних галій (I), станум (II,IV), п्लомбум (II) халькогенідів. Ідентифікацію проводили методами термографічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів [7, 8]. РФА здійснювали методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ( $Cu K_{\alpha}$  – випромінювання, Ni – фільтр). Уточнення параметрів кристалічної ґратки та встановлення структури хімічних зв'язків здійснювали з використанням програм UnitCell [9] та PowderCell [10].

Аналіз типу хімічного зв'язку та зміни властивостей у них, здійснювали на основі електронної будови атомів складових компонентів ( $Tl$ ,  $B^{IV}$  – Sn,Pb;  $X^{VI}$  – S, Se, Te), а також кристалохімічних особливостей бінарних фаз, що з них утворюються. При цьому враховували специфіку електронної будови атомів і відповідні розмірні фактори атомів та іонів. Деякі енергетичні характеристики складових атомів сполук, що розглядаються у роботі, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу досліджуваних сполук.

Символ	Електронна будова атому	Електро-негативність $\chi$		Іонні радіуси, нм	Ковалентні радіуси атомів, нм
		*	[11] **		
		*	[11] **	[11]	[12]
Tl	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	1,44	(I)0,9	(+1) 0,147	0,148
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	1,72	(II) 1,2 (IV) 1,9	(+2) 0,093 (+4) 0,070	0,141
Pb	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	1,55	(II) 1,2	(+2) 0,120	0,147
S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	2,60	2,3	(-2) 0,184	0,102
Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	2,48	2,3	(-2) 0,191	0,116
Te	[Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	2,02	2,1	(-2) 0,211	0,136

Примітка. \* – електронегативності атомів елементів за Олдредом та Роховим, \*\* – електронегативності (геометричні) атомів у кристалах.

Виходячи із електронної будови атомів, співставлення їх електронегативностей можна зазначити, що Талій і елементи В<sup>IV</sup> у досліджуваних проміжних сполуках завжди виступають у ролі катіонів, а Х<sup>VI</sup> – аніонів. Характерною особливістю сполук із змішаними катіонами є конкуренція, що виникає між катіонотворюючими атомами при взаємодії з атомами третього компонента. У системі зв'язків Тl – Х<sup>VI</sup> – В<sup>IV</sup> атоми більш електронегативних елементів (у даному випадку Х<sup>VI</sup>) будуть конкурувати між собою у відтягуванні електронної густини від електропозитивних елементів – атомів металів Тl та В<sup>IV</sup>. Виходячи із принципів стабільності заселення орбіталей металів електронами та насичуваності електронегативності атомів халькогену, можна очікувати, що зменшення іонності зв'язків Тl–Х<sup>VI</sup> буде супроводжуватись відповідним підвищенням ковалентності транс-зв'язків В<sup>IV</sup>–Х<sup>VI</sup>. Даний ефект повинен проявитись у зміні довжини та полярності зв'язків, що і буде визначати особливості будови досліджуваних двокатіонних тернарних сполук.

Мірою іонності зв'язку у сполуці вважається різниця електронегативностей взаємодіючих елементів  $\Delta X$ , ковалентності – сума електронегативностей  $\Sigma X$ , металічності

$n_{\text{сер}}$  – середнє головне квантове число сполуки [13]:

$$n_{\text{сер}} = \frac{\sum c_i \times n}{\sum c_i} \quad (1);$$

$$\Delta X = \chi_X - \frac{\chi_{\text{Tl}} + \chi_{\text{B}}}{2} \quad (2);$$

$$\Sigma X = \chi_X + \frac{\chi_{\text{Tl}} + \chi_{\text{B}}}{2} \quad (3).$$

де  $n_{\text{сер}}$ ,  $\Delta X$ ,  $\Sigma X$  – ступінь металічності, іонності, ковалентності хімічного зв'язку у сполуках;  $c_i$  – число атомів елементу в формульній одиниці;  $\chi_i$  – значення кристалічних електронегативностей елементів

Даний підхід дає можливість одержати інформацію про відносний внесок тієї чи іншої компоненти зв'язку. На рис.1 представлено залежність співвідношення складових хімічного зв'язку від сумарного порядкового номеру елементів  $\Sigma Z$  у бінарних і тернарних селенідних сполуках-аналогах. Для бінарних селенідів при переході Тl→Sn(Pb) спостерігається підвищення вмісту іонної і зменшення ковалентної складової. У рядах однотипних сполук Тl<sub>4</sub>Sn(Pb)Se<sub>3</sub>, при заміні центрального катіону

Sn→Pb із збільшенням значення  $\Sigma Z$  спостерігається зменшення значень ступеня іонності, збільшення значення ступеня металічності хімічного зв'язку. При переході від бінарного талій(I) селеніду до тернарних сполук ступінь іонності спадає (від 1,4 до 0,9÷1,25), а ступінь ковалентності у незначній мірі зростає (від 3,2 до 3,35÷3,7).

Протилежна картина спостерігається при переході від станум(IV) селеніду до проміжних тернарних сполук – іонність сполук різко збільшується від 0,4 до 0,9÷1,25), ковалентність – зменшується від 4,2 до 3,15÷3,35.

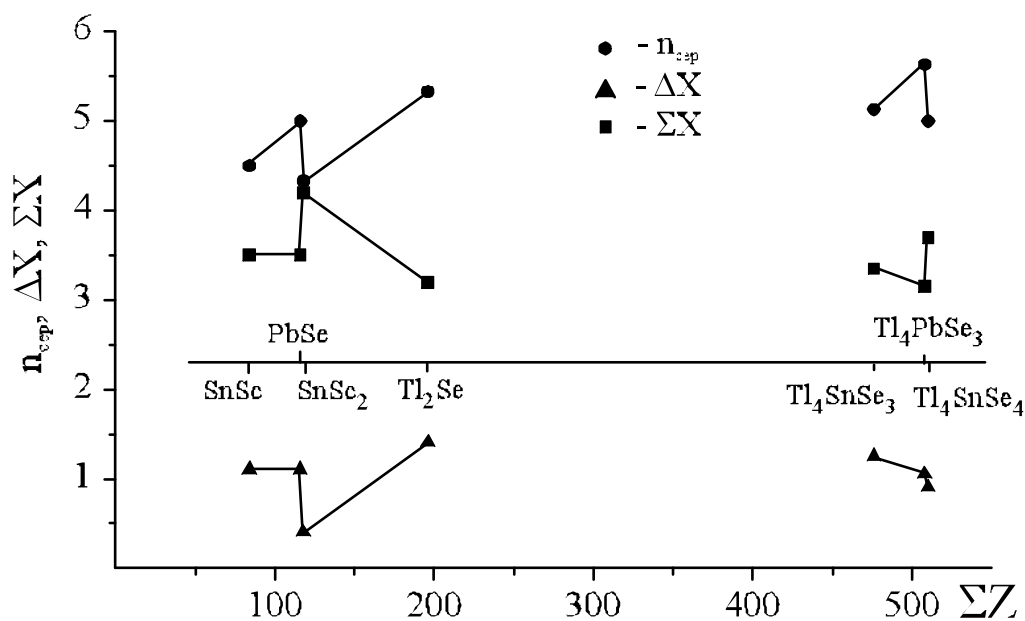


Рис.1. Характер зміни значень ступеня металічності ( $n_{сер}$ ), іонності ( $\Delta X$ ), ковалентності ( $\Sigma X$ ) хімічного зв'язку від сумарного порядкового номеру елементів  $\Sigma Z$  для бінарних селенідів та тернарних сполук  $Tl_4Sn(Pb)Se_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$

Більш детальна характеристика хімічних зв'язків дається на основі кристалохімічних досліджень відповідних сполук, а також будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, їх геометрії, розмірних факторів.

Встановлення типу хімічного зв'язку базується на співставленні розрахункових відстаней (суми іонних та ковалентних радіусів складових компонентів зв'язку) і експериментальних (на основі даних кристалохімічних досліджень), а також на розрахунках ступеня іонності. Значення частки іонної складової хімічного зв'язку (ступеня іонності  $S_i$ ) розраховували на основі залежності  $S_i=f(\Delta\chi)$ , де  $\chi$  – значення кристалічних електронегативностей елементів. Під час розрахунків слід використовувати значення електронегативностей елементів у кристалах, які враховують перерозподіл густини електронної хмари у кристалах, на відміну від аналогічних у молекулах сполук (таблиця 1). Необхідно також поряд із ступенем іонності та ковалентності враховувати і ступінь металічності хімічного зв'язку. Як критерій металічності хімічного зв'язку використовують головне квантове число валентної електронної оболонки (або середнє значення суми порядкових номерів атомів), оскільки при збільшенні його середнього значення спрямованість електронних орбіталей зменшується, що сприяє металізації зв'язку. В таблицях 2-3 наведено зведені дані щодо встановлення міжатомних відстаней у кристалічній ґратці досліджуваних бінарних та тернарних сполуках.

Таблиця 2. Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней бінарних халькогенідів.

Сполука	Значення міжатомних відстаней, нм		
Tl <sub>2</sub> S	Tl-S (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.25	0.331	48
	Tl-S (експеримент.): 0.249-0.292		
Tl <sub>2</sub> Se	Tl-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. Рад.	S <sub>i</sub>
	0.264	0.338	48
	Tl-Se (експеримент.): 0.279-0.371		
Tl <sub>2</sub> Te	Tl-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.284	0.358	42
	Tl-Te (експеримент.): 0.316-0.336		
SnS	Sn-S (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.243	0.277	39
	Sn-S (експеримент.): 0.261-0.338		
SnSe	Sn-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.257	0.284	39
	Sn-Se (експеримент.): 0.272-0.291		
SnTe	Sn-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.277	0.304	32
	Sn-Te (експеримент.): 0.317		
SnS <sub>2</sub>	Sn-S (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.243	0.254	16
	Sn-S (експеримент.): 0.257-0.490		
SnSe <sub>2</sub>	Sn-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.257	0.261	16
	Sn-Se (експеримент.): 0.270		
PbSe	Pb-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.263	0.311	39
	Pb-Se (експеримент.): 0.307		
PbTe	Pb-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S <sub>i</sub>
	0.283	0.331	32
	Pb-Te (експеримент.): 0.307-0.324		

Таблиця 3. Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней тернарних сполук типу  $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$ ,  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$  та  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$ .

Сполука	Значення міжатомних відстаней, нм					
	Tl-S (розрахункові)			Sn-S(розрахункові)		
$Tl_2SnS_3$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.25	0.331	48	0.243	0.254	16
	Tl-S (експеримент.): 0.394			Sn-S (експеримент.): 0.236		
$Tl_4SnS_4$	Tl-S (розрахункові)			Sn-S(розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.25	0.331	48	0.243	0.254	16
Tl-S (експеримент.): 0.301-0.309			Sn-S (експеримент.): 0.2359-0.241			
$Tl_2SnSe_3$	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.264	0.338	48	0.257	0.261	16
Tl-Se (експеримент.): 0.311-0.368			Sn-Se(експеримент.): 0.250-0.261			
$Tl_4SnSe_4$	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.264	0.338	48	0.257	0.261	16
Tl-Se (експеримент.): 0.311-0.366			Sn-Se(експеримент.): 0.250-0.256			
$Tl_4SnS_3$	Tl-S (розрахункові)			Sn-S (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.25	0.331	48	0.243	0.277	39
Tl-S (експеримент.): 0.287-0.304			Sn-S (експеримент.): 0.315-0.317			
$Tl_4SnSe_3$	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.264	0.338	48	0.243	0.277	39
Tl-Se (експеримент.): 0.300			Sn-Se (експеримент.): 0.311-0.326			
$Tl_4SnTe_3$	Tl-Te (розрахункові)			Sn-Te (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.284	0.358	42	0.277	0.304	32
Tl-Te (експеримент.): 0.315-0.344			Sn-Te (експеримент.): 0.325-0.329			
$Tl_4PbSe_3$	Tl-Se (розрахункові)			Pb-Se (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.264	0.338	48	0.263	0.311	39
Tl-Se (експеримент.): 0.3008-0.349			Pb-Se (експеримент.): 0.302-0.334			
$Tl_4PbTe_3$	Tl-Te (розрахункові)			Pb-Te (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	0.284	0.358	42	0.283	0.331	32
Tl-Te (експеримент.): 0.317-0.445			Pb-Te (експеримент.): 0.326-0.331			

Аналіз міжатомних відстаней у бінарних халькогенідах (таблиця 2) вказує на те, що зв'язки Tl-X – іонно-ковалентні, із переваженням ковалентної складової хімічного зв'язку. При заміщеннях S→Se→Te спостерігається підвищення ковалентності зв'язків. Сполуки  $B^{IV}X$  та

$B^{IV}X_2$  характеризуються ковалентно-іонним зв'язками із перевагою іонної складової.

При переході від бінарних до тернарних сполук міжатомна відстань Tl-X зростає, відбувається більша поляризація зв'язків, що вказує на посилення іонної складової (таблиця 3). Також, завдяки тран-

впливу у системі  $Tl-X-B^{IV}$  із збільшенням поляризації зв'язків  $Tl-X$  відбувається її зменшення для зв'язків  $B^{IV}-X$ , що свідчить про зростання впливу ковалентної складової. Зменшення міжатомних відстаней  $Sn(IV)-X$  у сполуках типу  $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$  та  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$  по відношенню до  $Sn(II)-X$  у сполуках типу  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$  і відповідне збільшення ковалентної компоненти пояснюється меншою поляризуючою здатністю іонів  $Sn^{4+}$  ніж  $Sn^{2+}$  (завдяки утворенню стійкої електронної конфігурації інертного газу у іонів  $Sn^{4+}$ ). Збільшення сумарного порядкового номеру у тернарних сполуках при замінах  $Sn \rightarrow Pb$  та  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$  призводить до зростання металічної складової. Одержані результати добре узгоджуються із даними, що одержані на основі рівнянь 1-3.

Проведені дослідження показали, що зв'язок у тернарних сполуках типу  $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$ ,  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$  та  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$ , згідно запропонованої Годовіковим класифікації [14], носить змішаний характер – іонно-металічно-ковалентний.

#### Література

1. Староста В.И. Взаимодействие в системах  $Tl_2S(Se)-Si(Ge, Sn)S_2(Se_2)$  и получение монокристаллов образующихся сложных халькогенидов: Дис. канд. хим. наук. – Ужгород, 1984. – 147 с.
2. Hoenou P., Eholie R. Etude du systeme  $SnSe_2-Tl_2Se$  // C. R. Acad. Sc. Paris.– 1976.– Т.С283, №16.– Р. 731–733.
3. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2S-SnS$  // Журн. неорган. материалы. – 1979. - Т.15. - №.3. - С.530-531.
4. Готук Али Ларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Se-SnSe$  и  $Tl_2Se-PbSe$  // Журн. неорган. Материалы. – 1978. - Т.14. - №.3. – С.339-340.
5. Готук Али Ларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl - Sn - Te$  // Журн. неорган. материалы. – 1979. - Т.15. - №.8. - С.1356-1361.
6. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Чечеткин Р.М. Исследование системы  $PbTe-Tl_2Te$  // Докл. АН СССР. – 1969. - Т.185. - №2. - С.335-337.
7. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. – 219 с.
8. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
9. Holland T.J.B. and Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. V. 61. –Р.65-77.
10. PowderCell for Windows. Free version 2.3.
11. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Издательство стандартов. 1986. 240 с.
12. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1982. 528 с.
13. Переш С.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. –Ужгород: в-во УжДУ. –2000. –Ч.1. –210 с.
14. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. –М.: Недра. –1979. – 303 с.

### CHEMICAL BOND IN THE $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$ , $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$ ТА $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$ ( $B^{IV} - Sn, Pb; X^{VI} - S, Se, Te$ ) COMPOUNDS

Malakhovska T.O., Barchij I.E., Peresh E.Yu., Sabov M.Yu.

The correlation between the crystal structures and chemical bond types in the binary and ternary compounds, which are formed in the  $Tl-B^{IV}-X^{VI}$  system have been studied. The ternary compound  $Tl_2B^{IV}X^{VI}_3$ ,  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_4$  та  $Tl_4B^{IV}X^{VI}_3$  types are characterized by the complex nature of the chemical bond types – ion-metal-covalent by the classification of Godovikov.