

УДК 546.536.42

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У СПОЛУКАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$

Барчій І.Є., Глух О.С., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю.

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

Сучасний розвиток неорганічного матеріалознавства стимулює пошук нових тернарних сполуки і твердих розчинів на їх основі, які являють собою невичерпане джерело матеріалів із більш широким (у порівнянні з елементарними і бінарними сполуками) спектром різноманітних характеристик, що відкриває перспективу їх практичного використання. Хімічний зв'язок у бінарних і тернарних напівпровідникових фазах, зазвичай, має змішаний характер – ковалентно-іонний і ковалентно-іонно-металічний. Специфіка зв'язку обумовлюється наявністю декількох сортів складових атомів.

Аналіз фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ показав, що вона характеризується утворенням проміжних тернарних сполук двокатіонного типу $Tl_4Ge(Sn)Se_4$, $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ з конгруентним характером плавлення, а також $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$, які утворюються за відповідними перитектичними реакціями [1-4]. Синтез тернарних фаз здійснювали однотемпературним методом шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних талій(I), германій(IV) та станум(IV) селенідів. Ідентифікацію проводили методами термографічного та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. РФА здійснювали методом порошку [5,6] на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu K_{α} – випромінювання, Ni – фільтр). Уточнення параметрів кристалічної ґратки та встановлення структури хімічних зв'язків здійснювали з використанням програм LAT [7] та PowderCell [8].

Розгляд закономірностей формування проміжних тернарних сполук, аналіз типу хімічного зв'язку та зміни властивостей у них, здійснювали на основі електронної будови атомів складових компонентів (Tl, V^{IV} , Se), 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. Виходячи із електронної будови атомів, співставлення їх електронегативностей можна зазначити, що Талій і елементи V^{IV} у досліджуваних проміжних сполуках завжди виступають у ролі катіонів, а Se – аніонів.

Сполуки із змішаними аніонами у кристалохімії, за традицією, відносять до звичайних молекул або солей, тоді як із змішаними катіонами – до подвійних солей або комплексних сполук [10]. Найбільш характерною особливістю класу сполук із змішаними катіонами, що відрізняє їх від сполук з однотипними зв'язками, є конкуренція, що виникає між атомами різних елементів при взаємодії з атомами певного сорту третього компонента. У системі зв'язків Tl – Se – Ge(Sn) атоми більш електронегативних елементів (у даному випадку Селену) будуть конкурувати між собою у відтягуванні електронної густини від електропозитивних елементів – атомів металів Tl та Ge(Sn). Виходячи із принципів стабільності заселення орбіта лей металів електронами та насичуваності електронегативності атомів халькогену, можна очікувати, що зменшення іонності зв'язків Tl–Se повинно супроводжуватись відповідним

підвищенням ковалентності транс-зв'язків Ge(Sn)–Se. Даний ефект повинен проявитись у зміні довжини та полярності зв'язків, що і буде визначати особливості будови досліджуваних двокатіонних тернарних сполук.

Розглянемо і порівняємо з позиції методу молекулярних орбіталей (МО) утворення хімічних зв'язків у сполуках Tl_4GeSe_4 та Tl_2GeSe_3 , де наявні лише σ -зв'язки (рис.1).

Таблиця 1.

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

Символ	Електрона будова атому	Електронегативність χ		Іонні радіуси, нм	Ковалентні радіуси атомів, нм	Металічні радіуси атомів, нм
		[9]	[10] *			
Tl	[Xe]5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	2,04	(I)1,1	(+1) 0,149	0,147(тетр)	0,166
Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	2,01	2,1	(+4) 0,053	0,122(тетр)	0,134
Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	1,96	1,9	(+4) 0,069	0,140(тетр)	0,153
Se	[Ar]4s ² 4p ⁴	2,55	2,3	(–2) 0,198	0,114(тетр)	0,160

Примітка. * – електронегативності елементів наведено для кристалів.

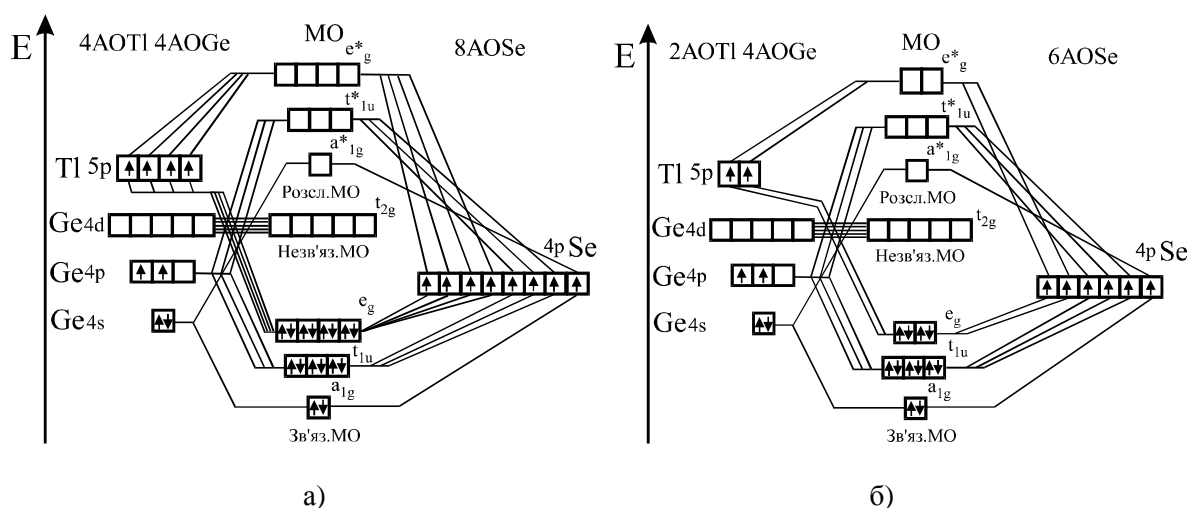


Рис.1. Схема заселення електронами молекулярних орбіталей у сполуках: а) Tl_4GeSe_4 , б) Tl_2GeSe_3

Германій та Станум відносяться до типових елементів IV групи, тому валентними у них є s^2p^2 -електрони, d-електрони в утворенні хімічних зв'язків беруть участь у меншій мірі. У ряду Ge–Sn зменшується роль зовнішньої s-електронної пари в участі хімічних зв'язків завдяки їх більшій екранізації d-орбіталями.

В утворенні зв'язків у сполуці Tl_4GeSe_4 (рис.1.а) беруть участь $4s^2p^2$ -електрони атому Германію, $5p^1$ -електрони атомів Талію, а також вісім неспарених p-електронів атомів Селену, які формують відповідно вісім зв'язувальних (a_{1g} , $3t_{1u}$, $4e_g$), вісім розслаблювальних (a^*_{1g} , $3t^*_{1u}$, $4e^*_g$)

молекулярних орбіталей. 4d-орбіталі центрального атому Германію залишаються вільними і беруть участь в утворенні п'яти незв'язувальних (t_{2g}) молекулярних орбіталей. Усі 16 валентних електронів (4 електрони Ge, 4 електрони Tl та 8 електронів Se) розміщуються на зв'язувальних a_{1g} , t_{1u} , e_g молекулярних орбіталях.

Утворення зв'язків у сполуці Tl_2GeSe_3 (рис.1.б) відбувається за участю однієї 4s- та трьох 4p атомних орбіталей (АО) Германію, чотирьох 5p АО Талію, шістьох 4p АО Селену, які формують відповідно шість зв'язувальних (a_{1g} , $3t_{1u}$, $2e_g$), шість розслаблювальних (a^*_{1g} , $3t^*_{1u}$, $2e^*_g$)

молекулярних орбіталей, на яких розміщені 12 валентних електронів (4 електрони Ge, 2 електрони Tl та 6 електронів Se). 4d-орбітали центрального атому Германію залишаються вільними і беруть участь в утворенні п'яти незв'язувальних (t_{2g}) молекулярних орбіталей.

Як бачимо, у центрального атому Германію (Стануму) d-орбітали не беруть активної участі в утворенні хімічних зв'язків (відсутня sp^3d^2 -гібридизація) і він знаходиться в стані sp^3 -гібридизації, що підтверджується близькістю кутів Se-Ge(Sn)-Se до 109° у структурі відповідних сполук.

Все більш очевидним стає вплив на властивості напівпровідникових сполук числа та хімічної природи атомів, які розташовані у першій координаційній сфері, та величини міжатомних відстаней у кристалах. Відомо, що існує певна кореляція між складом, хімічною будовою твердих тіл та їх властивостями. Так, із збільшенням частки ковалентної складової хімічного зв'язку речовини зростає рухливість носіїв струму, а зростання іонної складової призводить до зворотного впливу. У той же час, зростання металічної компоненти зв'язку зменшує ширину забороненої зони і в цьому відношенні металічний зв'язок протистоїть іонному. Отже, змінюючи характер хімічного зв'язку в сполуках, можна здійснювати цілеспрямований синтез напівпровідникових матеріалів з необхідними властивостями.

Тому питання встановлення залежності між властивостями сполук і природою хімічного зв'язку є однією із основних задач хімії та фізики напівпровідників.

Відомою, що мірою іонності зв'язку у сполучі вважається різниця електронегативностей взаємодіючих елементів ΔX , ковалентності – сума електронегативностей ΣX , металічності $n_{\text{сер}}$ – середнє головне квантове число сполуки [11]:

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

$$\Delta X = \chi_C - \frac{\chi_A + \chi_B}{2} \quad (2);$$

$$\Sigma X = \chi_C + \frac{\chi_A + \chi_B}{2} \quad (3)$$

де $n_{\text{сер}}$, ΔX , ΣX – ступінь металічності, іонності, ковалентності хімічного зв'язку у сполуках; c_i – число атомів елемента в формульній одиниці; χ_i – значення кристалічних електронегативностей елементів.

На рис.2 представлено залежність співвідношення складових хімічного зв'язку від сумарного порядкового номеру елементів ΣZ у тернарних сполуках.

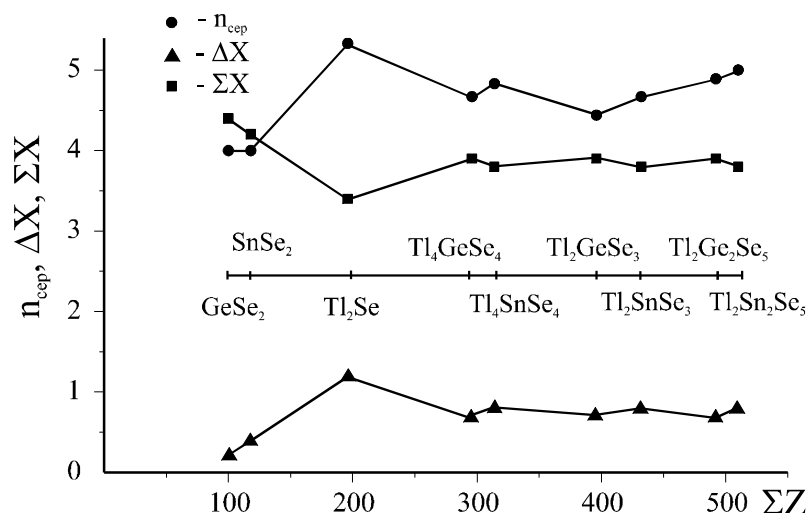


Рис.2. Характер зміни значень ступеня металічності ($n_{\text{сер}}$), іонності (ΔX), ковалентності (ΣX) хімічного зв'язку від сумарного порядкового номеру елементів ΣZ для сполук типу $Tl_4Ge(Sn)Se_4$, $Tl_2Ge(Sn)Se_3$, $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$

У рядах однотипних сполук $Tl_4Ge(Sn)Se_4$, $Tl_2Ge(Sn)Se_3$, $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$ при замінах Ge–Sn із збільшенням значення ΣZ спостерігається збільшення значень ступеня іонності та металічності, зменшення значення ступеня ковалентності хімічного зв'язку. При переході від бінарного талій(I) селеніду до тернарних ступінь іонності сполук різко спадає (від 1,2 до $0,7 \div 0,8$), а ступінь ковалентності – зростає (від 3,4 до $3,9 \div 3,8$). Протилежна картина спостерігається при переході від бінарних селенідів елементів V^{IV} до проміжних тернарних сполук – іонність сполук збільшується від 0,2 до $0,7 \div 0,8$), ковалентність у незначній мірі зменшується від $4,4 \div 4,2$ до $3,9 \div 3,8$. Як бачимо, даний підхід дає можливість одержати інформацію про відносний внесок тієї чи іншої компоненти зв'язку. Більш детальну характеристику можна одержати на основі кристалохімічних досліджень відповідних сполук, а також будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, їх геометрії, розмірних факторів. У таблиці 2 наведено відомості про кристалічну структуру проміжних бінарних і

тернарних сполук, які утворюються в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$.

Встановлення типу хімічного зв'язку базується на використанні шкали електронегативностей елементів та розрахунках ступеня іонності. Зауважимо, що 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. Ступінь іонності зв'язків (S_i) розраховували на основі різниці електронегативностей елементів у кристалах, які беруть участь в їх утворенні.

Таблиця 2.

Кристалохімічні параметри сполук у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$

Сполука		Сингонія	Пр. гр.	Параметри комірки, нм	$d_{\text{рентг}}$, г/см ³
Tl_2Se	літ. [11]	тетрагон.	P4/n	a=0,8540; c=1,2380	9,260
	розр.	тетрагон.	P4/n	a=8,5402; c=12,5044	9,167
$GeSe_2$	літ. [13]	монокл.	P2 ₁ /c	a=0,7016; b=1,6796; c=1,1831; $\beta=90,7$	4,393
	розр.	монокл.	P2 ₁ /c	a=0,6994; b=1,6882; c=1,1870; $\beta=90,6$	4,370
$SnSe_2$	літ. [14]	тригон.	P-3m1	a=0,3811; c=0,6137; $\gamma=120$	5,950
	розр.	тригон.	P-3m1	a=0,3814; c=0,6254; $\gamma=120$	5,830
Tl_4GeSe_4	розр.	монокл.	P2 ₁ /c	a=0,8901; b=0,8305; c=1,6238; $\beta=97,3$	5,588
Tl_4SnSe_4	літ. [15]	монокл.	P2 ₁ /c	a=0,8480; b=0,8410; c=1,5800; $\beta=102,4$	6,321
	розр.	монокл.	P2 ₁ /c	a=0,8466; b=0,8216; c=1,6093; $\beta=103,4$	6,391
Tl_2GeSe_3	літ. [16]	трикл.	P-1	a=0,6925; b=0,6934; c=0,8771; $\alpha=90,6$; $\beta=111,4$; $\gamma=114,4$	6,803
Tl_2SnSe_3	літ. [17]	орторомб	Pnam	a=0,8051; b=0,8169; c=2,1240	7,268
	розр.	орторомб	Pnam	a=0,8074; b=0,8194; c=2,134	7,191
$Tl_2Ge_2Se_5$	літ. [18]	монокл.	C12/c1	a=1,5602; b=1,5549; c=0,9052; $\beta=107,1$	6,005
	розр.	монокл.	C12/c1	a=1,7470; b=1,4805; c=0,9889; $\beta=100,9$	5,018

Таблиця 3.

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней сполук у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$

Сполука	Значення міжатомних відстаней, нм					
	Tl_2Se	Tl-Se (розрахункові)				
Σ ков. рад.		Σ іон. рад.	S_i			
0,261		0,347	42			
	Tl-Se (експеримент.): 0,279-0,371					
$GeSe_2$				Ge-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i			
	0,236	0,251	8			
	Ge-Se(експеримент.): 0,234-0,237					
$SnSe_2$				Sn-Se(розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i			
	0,254	0,267	16			
	Sn-Se(експеримент.): 0,270					
Tl_4GeSe_4	Tl-Se (розрахункові)			Ge-Se(розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	0,261	0,347	42	0,236	0,251	8
	Tl-Se (експеримент.): 0,314-0,367			Ge-Se(експеримент.): 0,251-0,253		
Tl_4SnSe_4	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	0,261	0,347	42	0,254	0,267	16
	Tl-Se (експеримент.): 0,311-0,366			Sn-Se(експеримент.): 0,250-0,256		
Tl_2GeSe_3	Tl-Se (розрахункові)			Ge-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	0,261	0,347	42	0,236	0,251	8
	Tl-Se (експеримент.): 0,320-0,340			Ge-Se (експеримент.): 0,229-0,260		
Tl_2SnSe_3	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	0,261	0,347	42	0,254	0,267	16
	Tl-Se (експеримент.): 0,311-0,368			Sn-Se(експеримент.): 0,250-0,261		
$Tl_2Ge_2Se_3$	Tl-Se (розрахункові)			Ge-Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	0,261	0,347	42	0,236	0,251	8
	Tl-Se (експеримент.): 0,360-0,368			Ge-Se (експеримент.): 0,234-0,258		

Аналіз одержаних результатів (таблиця 3) вказує на те, що зв'язки Tl-Se – ковалентно-іонні, із переваженням іонної складової хімічного зв'язку. При переході $Ge \rightarrow Sn$ у формульних аналогах спостерігається зменшення довжин зв'язку, що пояснюється їх меншою поляризацією, яке супроводжується зменшенням іонної та підвищенням ковалентної компоненти зв'язку. Зв'язок $Ge(Sn)-Se$ – іонно-ковалентний, із перевагою ковалентної компоненти. Збільшення різниці у значеннях електронегативностей при переході від Германію до Стануму сприяє їх більшій

поляризації і відповідно збільшенню іонності зв'язків. Також до зростання металічної складової при замінах $Ge \rightarrow Sn$ призводить збільшення сумарного порядкового номеру у сполуках. Отже, для тернарних сполук чітко проявляється залежність зміни довжин зв'язків Tl-Se від зменшення електронегативності елемента B^{IV} , який знаходиться у транс-положенні. Проведені розрахунки добре узгоджуються із даними, що одержані на основі рівнянь 1-3. Крім цього, хоч за абсолютним значенням зміна довжин зв'язків досить незначна, їх однозначність переконливо засвідчує про

зменшення довжини зв'язку Tl–Se завдяки індуктивному впливу атомів Ge(Sn). Цей факт вказує на те, що ковалентність зв'язку Tl–Se та іонність зв'язків Ge(Sn)–Se буде більшою у тернарних двоаніонних сполуках ніж у відповідних бінарних сполуках. Слід зазначити, що відмічені закономірності чітко проявляються у випадках тих сполук, де атоми металів (Ge, Sn), які взаємно заміщуються, займають одні й ті самі кристалографічні позиції (сполуки типу $Tl_4Ge(Sn)Se_4$). У тих випадках, коли атоми металів V^{IV} під час їх варіювання займають різні кристалографічні позиції (сполуки типу $Tl_2Ge(Sn)Se_3$), спостерігається незначне порушення наведеної закономірності, що зумовлюється кристалохімічним фактором.

Проведені дослідження показали, що зв'язок у тернарних сполуках типу $Tl_4Ge(Sn)Se_4$, $Tl_2Ge(Sn)Se_3$, $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$, згідно запропонованої Годовиковим класифікації [19], носить змішаний характер – іонно-металічно-ковалентний.

Література

1. Барчий І.С., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Поверхня ліквідусу квазіпотрійної системи $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-Tl_4SnSe_4$. // Вісник УжНУ. Серія Хімія. –2003. – Випуск 10. – С.17-21.
2. Барчий І.С., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Система $Tl_4GeSe_4-Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$. // ЖНХ. –2005. Т.50, №5. –С.835-837.
3. Houenou P., Eholie R., Flahaut J. Etude du diagramme ternaire Tl–Sn–Se: description duquadrilatere $SnSe_2-Tl_2SnSe_3-TlSe-Se$. //J.Less.Common Metals. –1981. –V.81,n2. – P181-197.
4. Переш Є.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И. Свойства соединений, образующихся в системах $Tl_2C^{VI}-B^{IV}C^{VI}_2$. // Неорган.матер. – 1986. –Т.22, №12. –С.1967-1971.
5. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.:Металлургия.–1969.– 496с.
6. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: Пер. с англ.– М.:Мир.–1972.–384с.
7. Печарский В.К., Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. Комплекс программ структурного анализа для УВК СМ-4 // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим. - 1984. - Вып.25. - С.9.
8. PowderCell
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа. –1982. – 528 с.
10. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов. –1986. – 240 с.
11. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. –Ужгород: в-во УжДУ. –2000. –Ч.1. –210 с.
12. Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. - М.:Наука. –1984. –175 с.
13. Dittmar G., Schaefer H. Kristallstruktur von Germaniumdiselenid. // Acta Crys. –1976. – V.32. –P.2726-2728/
14. Busch G., Froehlich C., Hulliger F. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $SnSe_2$. // Helv. Physica Acta. –1961. V.34. – P. 359-368.
15. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., EholieR, Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Etude structurale de Tl_4SnSe_4 . //J. Solid State Chem. –1991. –№.93. –P.336-340.
16. Eulenberger G. Ternaere Thalliumchalkogenide mit $Tl_4Ge_2S_6$ – Struktur. // МОСМВ. –1982. – В.113. –P.859-867.
17. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I): Tl_2SnSe_3 . // Mater. Res. Bul. –1980. –V.15. –S. 911-915.
18. Eulenberger G. $Tl_4Ge_4Se_{10}$, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion $(Ge_4Se_{10})^{4-}$. // Z. Naturforsch. –1981. –B.36. –S.521-523.
19. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. –М.: Недра. –1979. – 303 с.

CHEMICAL BOND IN THE COMPOUNDS OF THE $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ QUASITERNARY SYSTEM

Barchij I.E., Gluh O.S., Peresh E.Yu., Sabov M.Yu.

The correlation between the crystal structures and chemical bond types in the intermediate ternary compounds, which are formed in the $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ system have been studied. The ternary compound $Tl_4Ge(Sn)Se_4$, $Tl_2Ge(Sn)Se_3$, $Tl_2Ge_2(Sn_2)Se_5$ types are characterized by the complex nature of the chemical bond types – ion-metal-covalent by the classification of Godovikov.