

УДК 546.03 + 544.22

¹Семрад О.О., к.х.н., доц.; ²Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; ²Переш Є.Ю., д.х.н., проф.**МЕТАВАЛЕНТНІ ХІМІЧНІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^I B^V C^{VI}_2$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs; B^V – As, Sb, Bi; C^{VI} – Se, Te)**¹Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, 90202, м. Берегове, пл. Кошута, 6.²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Метаселеноарсеніти і метаселенобісмутити лужних металів одержані карбонатним методом в Ужгородському університеті у 1960-х роках [1-6]. У 1979-му році автори роботи [7] із елементарних компонентів синтезували сполуки NaAsSe₂, NaSbSe₂, NaSbTe₂ та NaBiTe₂. Було встановлено їх кристалічну структуру, що підтвердило наші результати. У 1988 році за допомогою метанол-термічної реакції автори роботи [8] одержали сполуки KAsSe₂, RbAsSe₂ та CsAsSe₂ в кристалічному стані. У січні 2020 року з'явилося повідомлення про телуриди складу NaAsTe₂, NaSbTe₂ та NaBiTe₂ [9].

Специфічну групу сполук складають метаселенобісмутити та метателуробісмутити аргентуму типу $A^I B^V C^{VI}_2$. До них належать і природні мінерали: AgBiSe₂ – богдановічіт та AgBiTe₂ – волинскіт [10]. Усі зазначені сполуки успішно синтезовані, було вирошено їх монокристали й досліджено фізико-хімічні та фізичні властивості; встановлено, що ці сполуки відносяться до напівпровідників.

Одним із основних вчень хімії є теорія хімічного зв'язку та класифікація його типів. На сучасному етапі до основних типів хімічного зв'язку відносять ковалентний зв'язок, йонний та металічний. Другорядними типами зв'язку вважаються водневий зв'язок та міжмолекулярні сили взаємодії, які, у свою чергу, можуть бути орієнтаційними, поляризаційними та дисперсійними. При цьому слід відмітити, що різкої границі між зазначеними типами хімічного зв'язку не існує.

У 1929-му році А.Е. ван Аркель запропонував три речовини, а саме F₂, CsF та Sn, для яких типи хімічних зв'язків вважав

ідеальними [11]. Він розмістив їх у вершинах трикутника, а інші речовини позначив на сторонах трикутника, які стали прикладами переходу між різними основними типами хімічних зв'язків (рис. 1).

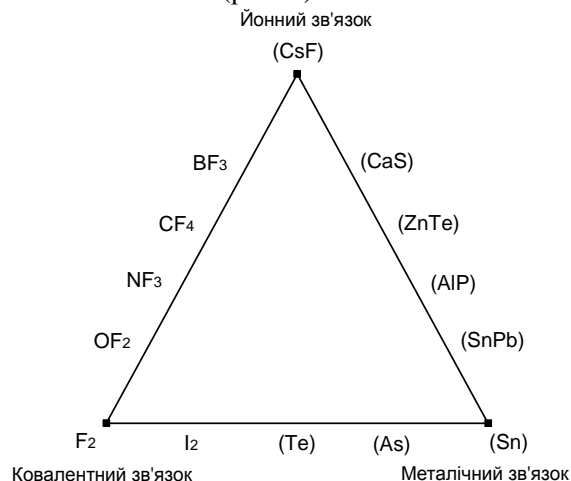


Рис. 1. Схема ван Аркеля, що відображає взаємні переходи трьох типів хімічного зв'язку [11].

Важливе місце в розумінні основних типів хімічного зв'язку має поняття електронегативності атомів, яке розробив і в 1932 році запропонував Л. Полінг [12]. Електронегативність елементів (Е або EN) – це умовна кількісна характеристика здатності атома даного елемента в молекулі притягувати до себе електронну густину (електрони). Для енергії гетерополярного хімічного зв'язку А–В Полінг запропонував рівняння (1), де D(A–B) позначає енергію гетерополярного зв'язку молекули АВ, а D(A–A) і D(B–B) – енергії гомеополярних зв'язків молекул А₂ та В₂.

$$D(A-B) = \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)] + \Delta_{AB} \quad (1)$$

Дослідження показали, що Δ_{AB} для більшості двохатомних молекул можна виразити кореляційною залежністю (2).

$$\Delta_{AB} \sim (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (2)$$

З цієї залежності випливає рівняння (3), де величина Δ_{AB} виражена в електрон-вольтах, а величини χ_A і χ_B – константи, характерні для атомів А і В, які були названі *електронегативностями* відповідних атомів.

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\Delta_{AB}} \quad (3)$$

Полінг склав шкалу відносних електронегативностей для атомів усіх відомих на той час хімічних елементів.

Р.С.Дж. Маллікен [13] запропонував для електронегативності атомів елементів фізичний зміст, виражений рівнянням (4), де I_A – енергія йонізації першого електрона атома А, A_A – спорідненість до електрона атома А.

$$\chi_A = \frac{1}{2} (I_A + A_A) \quad (4)$$

Дещо пізніше більш широко стали використовувати емпіричний розгляд електронегативності, як умовної сили, що діє на валентні електрони заряду e на відстані ковалентного радіуса r_k з ефективним коефіцієнтом екранування ядра $Z_{\text{еф.}}$, згідно формули (5), яку запропонували Олдред і Рохов [14].

$$\chi_A = e^2 \cdot Z_{\text{еф.}} / r_k^2 \quad (5)$$

У теорії хімічного зв'язку стали застосовувати умовні поняття різниці електронегативностей атомів (ΔEN) та суми електронегативностей атомів (ΣEN). Різниця електронегативностей атомів елементів А і В характеризує ступінь йонності зв'язку А–В, в той час як сума електронегативностей виражає або ступінь ковалентності (при відносно великих значеннях ΣEN), або ступінь металічності (при низьких значеннях ΣEN). Саме такий підхід для оцінки ступенів йонності, ковалентності та металічності тернарних сполук використовувався і нами раніше [15].

У 1992-му році У.Б.Йенсен опублікував статтю [16] про можливість кількісного представлення діаграми ван Аркеля в наступних координатах: по абсцисі – середнє значення електронегативностей ($EN_{\text{ср.}}$), по

ординаті – різниця електронегативності компонентів сполуки (ΔEN). У зазначених координатах будується трикутник, вершини якого відображають електронегативності окремо взятих елементів Cs і F та різницю електронегативностей компонентів сполуки CsF (рис. 2).

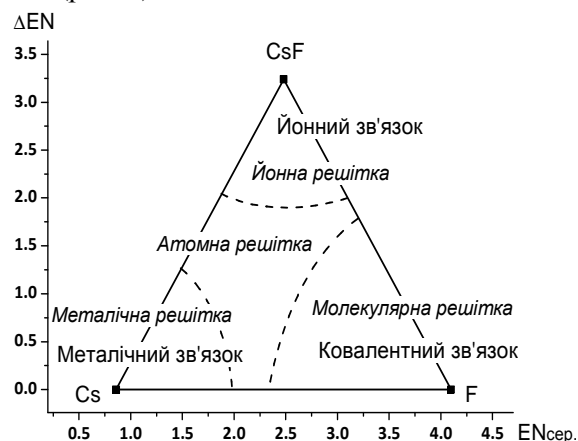


Рис. 2. Умовні області розташування різних типів хімічних зв'язків та кристалічних решіток у залежності від різниці електронегативностей (ΔEN) [16].

У 2018-2019 роках були опубліковані оригінальні наукові статті [17, 18], в яких колектив авторів під керівництвом Маттіаса Вуттіга (Рейнсько-Вестфальський технічний університет Ахена, Німеччина) запропонував і виокремив новий тип хімічного зв'язку. Експериментальним обґрунтуванням такої пропозиції стали деякі труднощі, що виникли у авторів при тлумаченні поведінки хімічних сполук – телуридів германію (GeTe) та пльомбуму (PbTe). Ці, та деякі інші схожі сполуки, проявляють цілком оригінальні електронні та оптичні властивості (табл. 1), що визначило їх успішне використання в різних галузях сучасної техніки. Вони мають суттєві показники електропровідності, але при цьому реалізується й значний ступінь усуспільнення електронів, що було характерним для речовин з ковалентним зв'язком. Вуттіг назвав такі сполуки «недосформованими металами», які за властивостями розташовуються між ковалентними й металічними сполуками, а хімічний зв'язок у них має перехідний характер від ковалентного до металічного зв'язку, але відрізняється від них. Такі сполуки були названі метавалентними, а хімічний зв'язок у них – метавалентним.

Таблиця 1. Встановлення границь різних типів хімічних зв'язків в неорганічних сполуках за їх властивостями

Властивість	Типи хімічних зв'язків			
	Йонний (NaCl, MgO)	Ковалентний (Si, Ga, As)	Метавалентний (GeTe, PbTe)	Металічний (Cu, Ni, Al)
Електронна провідність [сiм·см ⁻¹]	Дуже низька ($<10^{-8}$)	Низька (10^{-8} - 10^2)	Середня (10^2 - 10^4)	Висока ($>10^5$)
Ефективні координаційні числа	4 (ZnS) 6 (NaCl) 8 (CsCl)	Відповідає правилу 8 – N	Не відповідає правилу 8 – N	8, 12
Оптична діелектрична стала (ϵ_{∞})	Низька ~2-3	Середня ~5-15	Висока >15	–
Ефективні заряди Борна (поляризованість хіміч. зв'язку)	Низькі 1-2	Середні 2-3	Високі 4-6	–
Mode-специфічні параметри Грюнейзена	Середні 2-3	Низькі 0-2	Високі >3	Низькі 0-2

Після ретельних розрахунків автори роботи [18] побудували двомірне зображення карти квантово-механічних властивостей різних зв'язків. Як координати цієї карти використані ступінь переносу електронів у сполуці та ступінь появи спільних електронів. При цьому збільшення ступеня переносу електронів призводить до зростання йонної складової хімічного зв'язку, тоді як зростання ступеня появи спільних електронів призводить до поступового переходу металічний зв'язок \rightarrow метавалентний зв'язок \rightarrow ковалентний зв'язок \rightarrow резонансний зв'язок (останній характерний, наприклад, для графіту). У вищезгаданих координатах метавалентний зв'язок зайняв окрему область діаграми. Варто зазначити, що природу метавалентних сполук неможливо було пояснити іншими відомими типами хімічного зв'язку.

Співробітники кафедри хімії напівпровідників УжНУ (пізніше – кафедри хімії твердого тіла, кафедри неорганічної хімії), серед них і автори даної роботи, впродовж декількох десятиліть займалися пошуками, синтезом і дослідженням низки неорганічних сполук, які за своєю природою відносяться до метавалентних сполук. У цій роботі представлені лише ті з них, які відносяться до сполук типу $A^I B^V C^{VI}_2$ (де A^I –

Li, Na, K, Rb, Cs, Ag; B^V – As, Sb, Bi; C^{VI} – Se, Te). Фізико-хімічні та фізичні властивості зазначених сполук приведені в табл. 2 і 3. Багато з них володіють поліморфізмом, причому високотемпературні модифікації кристалізуються в структурному типі NaCl або в структурно близькому до NaCl типі [25]. Найбільш характерними для згаданих сполук координаційними числами є 6 або 8. Вони є напівпровідниками з шириною забороненої зони 0.2-2.0 eV. Селеніди та телуриди суттєво відрізняються за електропровідністю. Слід зауважити, що телуриди цієї групи речовин менш досліджені, ніж селеніди, проте питома електропровідність перших значно вища.

При кімнатній температурі сполуки $AgB^V Se_2(Te_2)$ кристалізуються в кубічному структурному типі NaCl. Окремі з них володіють декількома поліморфними модифікаціями. Координаційні числа – 6, 8 або інші, які не відповідають відомому правилу 8 – N. Всі вони є напівпровідниками з шириною забороненої зони в інтервалі 0.16-0.60 eV. Питома електропровідність їх коливається в межах 160-1300 сiм·см⁻¹. Завдяки своїм специфічним властивостям, згадані сполуки можуть розглядатись як перспективні матеріали для використання в різних галузях сучасної техніки [26-30].

Таблиця 2. Хімічні сполуки типу $A^I B^V C^{VI}_2$ (A^I – лужні метали; B^V – As, Sb, Bi; C^{VI} – Se, Te) та їхні деякі властивості [1-6; 18-24] (ПГ – просторова група, КЧ – координаційне число, ΔE – ширина забороненої зони)

Сполука	Структура (ПГ; КЧ)	ΔE_N ; $E_{N_{сер.}}$	Густина (пiкн.) [г/см ³]	Темп. топлення [°C]	Питома електропровiднiсть [сiм/см]	ΔE [eV]
LiAsSe ₂	(α) <i>Fm-3m</i> ; (β) <i>Cc</i> [19]	0.90 2.03	4.24	535 Фаз. пер. при 452	$7 \cdot 10^{-14}$	1.1 1.11 [19]
NaAsSe ₂	<i>Rcca</i> (ромб.); γ -модиф. [19]	0.88 2.04	4.32	435	$4.65 \cdot 10^{-12}$	1.57; 1.52 [9]; γ -модиф. 1.75 [19]
KAsSe ₂	<i>PI</i> [8] (трикл.)	0.93 2.02	3.23; 3.67 [8]	272	$8.26 \cdot 10^{-13}$	1.63
RbAsSe ₂	<i>C2/c</i> [8] (монокл.)	0.94 2.01	3.71; 4.01 [8]	220	$5.71 \cdot 10^{-13}$	1.80
CsAsSe ₂	<i>Pbca</i> [8] (ромб.)	0.95 2.00	4.01; 4.46 [8]	210	$7.04 \cdot 10^{-13}$	2.00
LiSbSe ₂	<i>Fm-3m</i> 6	1.09 1.94	5.03; 5.96 [28]	720 Фаз. пер. 220 [28]		1.02 [9]
NaSbSe ₂	<i>Fm-3m</i> 6 [7]	1.06 1.95	4.76	730		1.02 [9]
KSbSe ₂ [21]	Трикл. [21]; <i>P2/c</i> [7]	1.12 1.92	4.34 [21]; 3.83 [7]			1.12 [22]
RbSbSe ₂	<i>PI</i> (ацентр.)	1.13 1.92	4.58			
CsSbSe ₂ [21]	Монокл. <i>P2₁/c</i>	1.14 1.91	4.46			1.13
LiBiSe ₂		1.16 1.90				0.03-0.09 (плівки) [23]
NaBiSe ₂	<i>Fm-3m</i> 6	1.14 1.91	6.40	780		0.28
KBiSe ₂	<i>Fm-3m</i> 6	1.19 1.89	6.37	676		0.61
RbBiSe ₂	<i>I4/mmm</i> (тетраг.)	1.20 1.88	7.78	598		0.72
CsBiSe ₂		1.22 1.87	5.75	570		1.07
LiAsTe ₂		0.42 1.80				
NaAsTe ₂	<i>C2/c</i> (монокл.)	0.41 1.81				0.97
KAsTe ₂		0.46 1.78				

RbAsTe ₂		0.47 1.78				
CsAsTe ₂		0.48 1.77				
LiSbTe ₂		0.61 1.70				
NaSbTe ₂	<i>Fm-3m</i> ; 6 [7]; <i>C2/c</i> [9] (МОНОКЛ.)	0.59 1.71	5.10 [7]			0.51 [9]
KSbTe ₂		0.65 1.69				
RbSbTe ₂		0.66 1.68				
CsSbTe ₂		0.67 1.68				
LiBiTe ₂		0.69 1.67				
NaBiTe ₂	(куб.) [7]; <i>C2/c</i> [9] (МОНОКЛ.)	0.67 1.68				1.95 [9]
KBiTe ₂		0.72 1.65				
RbBiTe ₂		0.73 1.65				
CsBiTe ₂		0.75 1.64				

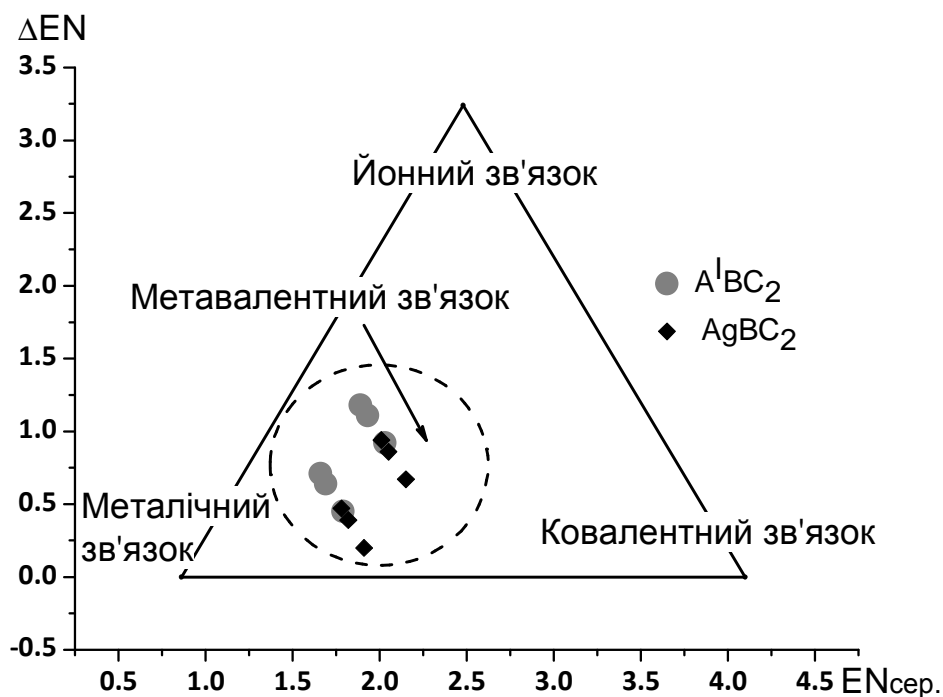


Рис. 3. Діаграма $\Delta EN - EN_{сер.}$ для сполук $A^I B^V C^{VI}_2$ (сірі кружки позначають групи сполук, де A^I = лужний метал; чорні ромби позначають сполуки, де A^I = Ag).

На рис. 3 зображено діаграму залежності $\Delta EN - EN_{\text{сер.}}$, побудовану нами для сполук $A^I B^V C^{VI}_2$. Для розрахунків ΔEN і $EN_{\text{сер.}}$ використовували числові значення електронегативностей за шкалою Оллреда і Рохова [14]. Величини $EN_{\text{сер.}}$ розраховували як $[EN(A^I) + EN(B^V) + 2EN(C^{VI})] / 4$; ΔEN розраховували як $\{EN(C^{VI}) - 0.5 \cdot [EN(A^I) + EN(B^V)]\}$.

Діаграма залежності $\Delta EN - EN_{\text{сер.}}$ (рис. 3) і таблиці 2 і 3 засвідчують, що для сполук типу $A^I B^V C^{VI}_2$ притаманний комбінований хімічний зв'язок, названий у

роботі [18] метавалентним. Всі зазначені сполуки проявляють напівпровідникові властивості, окремі з них використовуються на практиці (оптичні вимикачі, гнучкі дисплеї, носії інформації тощо) [17,29,30]. З огляду на вищесказане, можна зробити висновок про те, що розглядувані тернарні сполуки типу $A^I B^V C^{VI}_2$ відносяться до класу "метавалентних" сполук з певною долею йонної компоненти хімічного зв'язку.

Таблиця 3. Хімічні сполуки типу $AgB^V C^{VI}_2$ ($B^V - As, Sb, Bi$; $C^{VI} - Se, Te$) та їхні деякі властивості (ПГ – просторова група, КЧ – координаційне число, ΔE – ширина забороненої зони; НТ і ВТ – низькотемпературна і високотемпературна модифікації, відповідно)

Сполука	Структура (ПГ; КЧ)	ΔEN ; $EN_{\text{сер.}}$	Густина (пікн.) $[g/cm^3]$	Темп. топлення $[^\circ C]$	Питома електропровідність $[cm/cm]$	ΔE [eV]
AgAsSe ₂	НТ [27]; ВТ – тетраг.	0.67 2.15		390		0.8-1.0
AgSbSe ₂	<i>Fm-3m</i> ; 6	0.86 2.05				
AgBiSe ₂	<i>Fm-3m</i> ; 6; (ромбод.); <i>R3m1</i> – (тригон.)	0.94 2.01		762		
AgAsTe ₂	<i>R-3m</i> – (ромбод.)	0.20 1.91		325		
AgSbTe ₂	<i>Fm-3m</i> 6	0.39 1.82		561		0.71; 1.65
AgBiTe ₂	<i>Fm-3m</i> ; 6; (ромбод.); <i>R3m1</i> – (тригон.)	0.47 1.78	8.02	520		

Список використаних джерел

1. Головей М.И., Семрад Е.Е., Лужная Н.П. Получение и некоторые свойства метаселеноарсенидов щелочных металлов. *Ж. неорг. хим.* 1969, 14(11), 2932–2936.
2. Довгошей Н.И., Николук В.И., Семрад Е.Е., Чепур Д.В., Головей М.И. Некоторые электрофизические свойства метаселеноарсенидов щелочных металлов. *Изв. вузов. Физика. Изд. Томского университета.* 1970, 3, 138–139.
3. Головей М.И., Беруль С.И., Лужная Н.П., Переш Е.Ю. Получение и некоторые свойства метаселеновисмутитов щелочных металлов. *Неорг. матер.* 1970, 6(6), 1100–1104.
4. Переш Е.Ю., Головей М.И., Беруль С.И. Получение и некоторые свойства метателуровисмутитов щелочных металлов. *Неорг. матер.* 1971, 7(1), 29–33.
5. Переш Е.Ю. Синтез и исследование свойств метателуро- и метаселеновисмутитов щелочных металлов. *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.070, ЛьвівГУ. Львов, 1971.*
6. Семрад Е.Е. Получение и некоторые свойства метаселеноарсенидов щелочных металлов. *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.070, ИОНХ АН УССР. Киев, 1972.*
7. Eisenmann B., Schäfer H., Über Seleno- und Telluroarsenite, -antimonite und -bismutite.

- Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 456, 87–94. Doi: 10.1002/zaac.19794560109.
8. Sheldrick W.S., Häusler H.–J. Zur Kenntnis von Alkalimetaselenoarseniten Darstellung und Kristallstrukturen von $MAsSe_2$, $M = K, Rb, Cs$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 561, 139–148. Doi: 10.1002/zaac.19885610115.
9. Khare I.S., Szymanski N.J., Gall D., Irving R.E. Electronic, optical, and thermoelectric properties of sodium pnictogen chalcogenides: A first principles study. *Comput. Mater. Sci.* 2020, 183, 109818(1–9). Doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109818.
10. Минералогическая энциклопедия. Под ред. К. Фрея. Ленинград: *Недра*, 1985. С.512.
11. Arkel A.E.van, Boer J.H.de. Chemische Bindung als Electrostatisch Verschijnself. Amsterdam: *Centen*, 1929. B.160.
12. Pauling L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54(9), 3570–3582. Doi: 10.1021/ja01348a011.
13. Mulliken R.S.J. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *J. Chem. Phys.* 1934, 2(11), 782–793. Doi: 10.1063/1.1749394.
14. Allred A. L., Rochow E. G. J. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958, 5(4), 264–268. Doi: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
15. Ворошилов Ю.В., Семрад Е.Е. Электроотрицательность и химическая связь в сложных халькогенидах. *Неорг. матер.* 1983, 19(6), 870–874.
16. Jensen W.B. The Historical Development of the van Arkel Bond-Type Diagram. *Bull. Hist. Chem.* 1992, 13/14, 47–59.
17. Wuttig M., Deringer V.L., Gonze X., Bichara Ch., Raty J.-Y. Incipient Metals: Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1803777(1–6). Doi: 10.1002/adma.201803777.
18. Raty J.-Y., Schumacher M., Golub P., Deringer V.L., Gatti C., Wuttig M. Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806280(1–6). Doi: 10.1002/adma.201806280.
19. Bera T.K., Jang J.I., Song J.-H., Malliakas Ch.D., Freeman A.J., Ketterson J.B., Kanatzidis M.G. Soluble Semiconductors $AAsSe_2$ ($A = Li, Na$) with a Direct-Band-Gap and Strong Second Harmonic Generation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132(10), 3484–3495. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja9094846>.
20. Канищева А.С., Мошалакова Н.А. Исследование химических соединений $RbSbS_2$ и $RbSbSe_2$. *Ж. неорг. хим.* 1979, 24(3) 844–845.
21. Dittmar G., Schäfer H. Zur Darstellung und Struktur von $KSbSe_2$. *Z. Naturforsch.* 2014, 32(11) 1346–1348. Doi: 10.1515/znb-1977-1126.
22. Lazarev V.B., Spear K.E., Salov A.V. Crystal growth of $KSbSe_2$. *Mater. Res. Bull.* 1972, 7(5), 417–421. Doi: 10.1016/0025-5408(72)90144-4.
23. Bilozertseva V., Khlyar H., Dyakonenko N., Mamaluy A., Gaman D. Structure and electrical properties of Li–Bi–Se thin films. Нанотехнологии (Том 1). Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи – 2008. Харьков: *ННЦ ХФТИ*, 2008. С.292.
24. Білозерцева В.І., Гаман Д.О., Дьяконенко Н.Л., Петренко Л.Г., Мамалуй А.О., Коленов І.В. Оптичні та електрофізичні властивості тонких халькогенідних плівок. *XVIII міжнародна науково-практична конференція. (Частина II), Харків, Україна.* 2010. С. 54.
25. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P.1100.
26. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. 3rd. ed. Berlin: *Springer-Verlag*, 2004. P.703.
27. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Монография. Баку: *БГУ*, 1993. С. 342.
28. MSI Eureka GmbH (Editor G. Effenberg). Li–Sb–Se Ternary Phase Diagram Evaluation, 1995. http://www.msi-eureka.com/full-html/10.17437.1.5/Li-Sb-Se_Ternary-Phase-Diagram-Evaluation.
29. Zou H., Hu Y., Zhu X., Sun Y., Wang F., Zhang J., Sui Y. Rare Earth Doping Brings Thermal Stability Improvement in $Zn_{0.15}Sb_{0.85}$ Alloy for Phase Change Memory Application. *J. Electron. Mater.* 2019, 48, 4362–4367. Doi: 10.1007/s11664-019-07219-1.
30. Wang Y., Guo T., Liu G., Li T., Lv S., Song S., Cheng Y., Song W., Ren K., Song Z. Sc-Centered Octahedron Enables High-Speed Phase Change Memory with Improved Data Retention and Reduced Power Consumption. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11(11) 10848–10855. Doi: 10.1021/acsami.8b22580.

Стаття надійшла до редакції: 15.10.2020.

METAVALENT CHEMICAL COMPOUNDS OF THE TYPE $A^I B^V C^{VI}_2$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs; B^V – As, Sb, Bi; C^{VI} – Se, Te)

¹Semrad O.O., ²Sidey V.I., ²Peresh E.Yu.

¹*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education,
Kossuth square 6, Beregszász, 90202, Transcarpathia, Ukraine*

²*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine.
e-mail: vasylysidey@hotmail.com*

The concept of chemical bonding is one of the key concepts in the modern chemical science. The main types of chemical bonds traditionally distinguished in the scientific literature are ionic, covalent and metallic; whereas hydrogen bonds and intermolecular interaction forces are usually taken as secondary bonds. It should be noted, however, that there are no sharp boundaries for the above types of chemical bonds.

In order to predict the type of chemical bond between atomic particles, a special atomic property called the electronegativity [i.e. the ability of a given atom in a molecule to attract electron density (or valent electrons)] is widely used. The concept of electronegativity and the first scale of electronegativities of chemical elements were proposed by L. Pauling in 1932; later, several alternative scales of electronegativities were developed, including those by Mulliken and by Allred–Rochow.

Using the difference between the electronegativities of atoms (ΔEN) and the sum of the electronegativities of atoms (ΣEN), one can obtain quantitative parameters which characterize the chemical bonds in specific compounds. In particular, the difference in the electronegativities of the A and B atoms characterizes the degree of ionicity for the A–B bond, while the sum of electronegativities indicates either the degree of covalency (at relatively large ΣEN values) or the degree of metallicity (at low ΣEN values). The sum of electronegativities can be replaced, if necessary, by the average electronegativity ($EN_{av.}$) of the compound. Taking the elementary substances Cs and F_2 and the binary compound CsF as reference points in the coordinates $EN_{av.}-\Delta EN$, a diagram triangle was constructed, which conveniently and clearly illustrates the type of chemical bond of different chemical compounds.

The analysis of the ternary chalcogenide $A^I B^V C^{VI}_2$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs; B^V – As, Sb, Bi; C^{VI} – Se, Te) compounds (which have been studied for a long time by the researchers of the Uzhhorod National University) by using the aforementioned diagram triangle in the coordinates $EN_{av.}-\Delta EN$ has revealed the fact that the considered compounds are characterized by the combined (so-called "metavalent") chemical bonding recently identified in the specialized scientific literature as a separate bonding type.

Keywords: ternary chalcogenides; chemical bond; electronegativity.

References

1. Golovey M.I., Semrad E.E., Luzhnaya N.P. Polucheniye i nekotoryye svoystva metaselenoarsenitov shchelochnykh metallov. *Zh. neorg. khim.* 1969, 14(11), 2932–2936 (in Russ.).
2. Dovgoshey N.I., Nikolyuk V.I., Semrad E.E., Chepur D.V., Golovey M.I. Nekotoryye elektrofizicheskiye svoystva metaselenoarsenitov shchelochnykh metallov. *Izv. vuzov. Fizika. Izd. Tomskogo universiteta*, 1970, 3, 138–139 (in Russ.).
3. Golovey M.I., Berul' S.I., Luzhnaya N.P., Peresh E.Yu. Polucheniye i nekotoryye svoystva metaselenovismutitov shchelochnykh metallov. *Neorg. mater.* 1970, 6(6), 1100–1104 (in Russ.).
4. Peresh E.Yu., Golovey M.I., Berul' S.I. Polucheniye i nekotoryye svoystva metatiovismutitov shchelochnykh metallov. *Neorg. mater.* 1971, 7(1), 29–33 (in Russ.).
5. Peresh E.Yu. Sintez i issledovaniye svoystv metatio- i metaselenovismutitov shchelochnykh metallov. *Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk: 02.070, LvGU. Lvov*, 1971 (in Russ.).

6. Semrad E.E. Polucheniye i nekotoryye svoystva metaselenoarsenitov shchelochnykh metallov. *Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk: 02.070, IONKh AN UkrSSR. Kiev, 1972 (in Russ.)*.
7. Eisenmann B., Schäfer H., Über Seleno- und Telluroarsenite, -antimonite und -bismutite. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 456, 87–94. Doi: 10.1002/zaac.19794560109.
8. Sheldrick W.S., Häusler H.-J. Zur Kenntnis von Alkalimetaselenoarseniten Darstellung und Kristallstrukturen von $MAsSe_2$, $M = K, Rb, Cs$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 561, 139–148. Doi: 10.1002/zaac.19885610115.
9. Khare I.S., Szymanski N.J., Gall D., Irving R.E. Electronic, optical, and thermoelectric properties of sodium pnictogen chalcogenides: A first principles study. *Comput. Mater. Sci.* 2020, 183, 109818(1–9). Doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109818.
10. Mineralogicheskaya entsiklopediya. Pod red. K. Freya. Leningrad: *Nedra*, 1985. S. 512 (in Russ.).
11. Arkel A.E. van, Boer J.H. de. Chemische Bindung als Electrostatisch Verschijnsel. Amsterdam: *Centen*, 1929. B.160.
12. Pauling L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54(9), 3570–3582. Doi: 10.1021/ja01348a011.
13. Mulliken R.S.J. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *J. Chem. Phys.* 1934, 2(11), 782–793. Doi: 10.1063/1.1749394.
14. Allred A. L., Rochow E. G. J. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958, 5(4), 264–268. Doi: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
15. Voroshilov Yu.V., Semrad E.E. Elektrootritsatelnost i khimicheskaya svyaz v slozhnykh khalkogenidakh. *Neorg. mater.* 1983, 19(6), 870–874 (in Russ.).
16. Jensen W.B. The Historical Development of the van Arkel Bond-Type Diagram. *Bull. Hist. Chem.* 1992, 13/14, 47–59.
17. Wuttig M., Deringer V.L., Gonze X., Bichara Ch., Raty J.-Y. Incipient Metals: Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1803777(1–6). Doi: 10.1002/adma.201803777.
18. Raty J.-Y., Schumacher M., Golub P., Deringer V.L., Gatti C., Wuttig M. Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806280(1–6). Doi: 10.1002/adma.201806280.
19. Bera T.K., Jang J.I., Song J.-H., Malliakas Ch.D., Freeman A.J., Ketterson J.B., Kanatzidis M.G. Soluble Semiconductors $AAsSe_2$ ($A = Li, Na$) with a Direct-Band-Gap and Strong Second Harmonic Generation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132(10), 3484–3495. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja9094846>.
20. Kanishcheva A.S., Moshchalkova N.A. Issledovaniye khimicheskikh soyedineniy $RbSbS_2$ i $RbSbSe_2$. *Zh. neorg. khim.* 1979, 24(3), 844–845 (in Russ.).
21. Dittmar G., Schäfer H.. Zur Darstellung und Struktur von $KSbSe_2$. *Z. Naturforsch.* 2014, 32(11) 1346–1348. Doi: 10.1515/znb-1977-1126.
22. Lazarev V.B., Spear K.E., Salov A.V. Crystal growth of $KSbSe_2$. *Mater. Res. Bull.* 1972, 7(5), 417–421. Doi: 10.1016/0025-5408(72)90144-4.
23. Bilozertseva V., Khlyap H., Dyakonenko N., Mamaluy A., Gaman D. Structure and electrical properties of Li–Bi–Se thin films. *Nanotekhnologii (Tom 1). Sbornik dokladov Kharkovskoy nanotekhnologicheskoy assamblei – 2008. Kharkov: NNTs KhFTI, 2008. S.292*.
24. Bilozertseva V.I., Haman D.O., Diakonenko N.L., Petrenko L.H., Mamalui A.O., Kolenov I.V. Optychni ta elektrofizychni vlastyosti tonkykh khalkohenidnykh plivok. *XVIII Mizhnarodna naukovopraktychna konferentsiia. (Chastyna II), Kharkiv, Ukraina. 2010. S. 54 (in Ukr.)*.
25. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P.1100.
26. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. 3rd. ed. Berlin: *Springer-Verlag*, 2004. P.703.
27. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev V.T. Trekhkomponentnyye khalkogenidy na osnove medi i srebro. *Monografiya. Baku: BGU, 1993. S. 342 (in Russ.)*.
28. MSI Eureka GmbH (Editor G. Effenberg). Li–Sb–Se Ternary Phase Diagram Evaluation, 1995. http://www.msi-eureka.com/full-html/10.17437.1.5/Li-Sb-Se_Ternary-Phase-Diagram-Evaluation.
29. Zou H., Hu Y., Zhu X., Sun Y., Wang F., Zhang J., Sui Y. Rare Earth Doping Brings Thermal Stability Improvement in $Zn_{0.15}Sb_{0.85}$ Alloy for Phase Change Memory Application. *J. Electron. Mater.* 2019, 48, 4362–4367. Doi: 10.1007/s11664-019-07219-1.
30. Wang Y., Guo T., Liu G., Li T., Lv S., Song S., Cheng Y., Song W., Ren K., Song Z. Sc-Centered Octahedron Enables High-Speed Phase Change Memory with Improved Data Retention and Reduced Power Consumption. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11(11) 10848–10855. Doi: 10.1021/acsami.8b22580.