

УДК 546.541.57:546.683'814'87'23

ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ У БІНАРНИХ І ТЕРНАРНИХ СПОЛУКАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$

Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Кун А.В.

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

Виявлення закономірностей між властивостями (електрофізичними, термічними, термоелектричними тощо) та типом хімічного зв'язку у напівпровідникових сполуках, а відтак і реалізація можливості цілеспрямованого синтезу нових матеріалів з заданими властивостями, є одним із пріоритетних напрямків сучасного розвитку хімії та фізики твердого тіла.

Дана робота присвячена встановленню типу хімічного зв'язку у бінарних та тернарних сполуках квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$. Аналіз фізико-хімічної взаємодії в зазначеній системі виявив утворення п'яти тернарних сполук: Tl_9BiSe_6 , $TlBiSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3

(плавляться конгруентно), а також $Tl_2Sn_2Se_5$ (існує у температурному інтервалі 655-723 К) [1-6].

Синтез бінарних та тернарних фаз здійснювали за методикою описаною у роботі [6]. Ідентифікацію одержаних сполук проводили методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювали за методикою [7], а РФА – методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) [8]. Уточнення параметрів кристалічних ґраток та структури хімічних зв'язків реалізували з використанням програм Powder Cell і Unit Cell [9].

Таблиця 1

Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу бінарних та тернарних сполук.

Елемент	Електронна будова атому	Електронегативність χ [10]	Іонні радіуси атомів, нм [10]	Ковалентні радіуси атомів, нм [11]
Талій	$[Xe]5d^{10}6s^26p^1$	0,9 (I)	0,147 (+1)	0,148
Бісмут	$[Xe]5d^{10}6s^26p^3$	1,5 (III)	0,096 (+3)	0,146
Станум	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	1,9 (IV)	0,071 (+4)	0,141
Селен	$[Ar]4s^24p^4$	2,3	0,191 (-2)	0,116

Примітка. * – електронегативності елементів наведено для кристалів.

Виходячи із електронної будови атомів, співставлення їх електронегативностей (таблиця 1) можна зазначити, що Талій і елементи B^{IV-V} у

досліджуваних проміжних тернарних сполуках виступають у ролі катіонів, а Se – аніонів. У системі зв'язків $Tl-Se-Sn(Bi)$ атоми більш електронегативних елементів (у

даному випадку Селену) будуть конкурувати між собою у відтягуванні електронної густини від менш електронегативних елементів – атомів металів Tl та Sn(Bi). Виходячи із принципів стабільності заселення орбіталей металів електронами та насичуваності електронегативності атомів халькогену, можна очікувати, що зменшення іонності зв'язків Tl–Se повинно супроводжуватись відповідним підвищенням інших складових, переважно, ковалентного зв'язку. Це проявляється у зміні довжини та величини полярності зв'язків, що і визначає особливості будови досліджуваних двокатіонних тернарних сполук. Встановлення типу хімічного зв'язку базується на використанні шкали електронегативностей елементів у кристалах, які враховують перерозподіл густини електронної хмари у кристалічному стані, та розрахунках ступеня іонності. Мірою іонності зв'язку у сполуці виступає різниця електронегативностей взаємодіючих

елементів (ΔX), ковалентності – сума електронегативностей (ΣX), металічності ($n_{\text{сер}}$) – середнє головне квантове число сполуки [12, 13].

У рядах бінарних сполук Tl₂Se, SnSe₂, Bi₂Se₃ при замінах Sn→Bi→Tl із збільшенням значення середнього сумарного заряду ядра елементів ($\Sigma Z_{\text{сер}}$) спостерігається збільшення частки іонної та металічної і зменшення ковалентної складової хімічного зв'язку (таблиця 2). При переході від бінарного талій (I) селеніду до тернарних сполук ступінь іонності сполук зменшується (від 1,2 до 0,8), а ковалентності – зростає (від 3,4 до 3,8). Протилежна картина спостерігається при переході від бінарних селенідів Sn (IV) та Bi (III) до проміжних тернарних сполук – іонність сполук в незначній мірі збільшується (від 0,4–0,8 до 0,8–1,0), ковалентність дещо зменшується (від 4,2–3,8 до 3,8–3,6).

Таблиця 2

Ступінь іонності, ковалентності, металічності та середній сумарний заряд ядра елементів для сполук системи Tl₂Se–SnSe₂–Bi₂Se₃

Сполука	ΔX	ΣX	$n_{\text{сер}}$	$\Sigma Z_{\text{сер}}$
Tl ₂ Se	1,2	3,4	5,3	65,3
SnSe ₂	0,4	4,2	4,3	39,3
Bi ₂ Se ₃	0,8	3,8	4,8	53,6
Tl ₄ SnSe ₄	0,8	3,8	5,0	56,7
Tl ₂ SnSe ₃	0,8	3,8	4,8	52,3
TlBiSe ₂	1,0	3,6	5,0	58,0
Tl ₉ BiSe ₆	1,0	3,6	5,3	63,5

Такий підхід дає можливість одержати інформацію про відносний вклад тієї чи іншої компоненти хімічного зв'язку. Більш повну характеристику дають результати кристалохімічних досліджень відповідних сполук, а також аналіз будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, їх геометрії та розмірних факторів. Відомості про кристалічну структуру бінарних та тернарних сполук, міжатомні відстані, за результатами даних роботи [6], представлено у таблиці 3.

Аналіз одержаних результатів вказує, що у бінарних сполуках зв'язки Tl–Se – ковалентно-іонні, із переваженням іонної

складової хімічного зв'язку, а Bi(Sn)–Se – іонно-ковалентні, із перевагою ковалентної компоненти.

При переході від бінарних селенідів до тернарних сполук TlBiSe₂ і Tl₉BiSe₆ спостерігається зменшення довжини зв'язку Tl–Se 3,71→3,06 Å (посилення ковалентної складової), і одночасно збільшення довжини зв'язків Bi–Se 2,89→3,18 Å (посилення іонної складової), що вказує на транс-вплив у структурі зв'язків Tl–Se–Bi.

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у бінарних та тернарних сполуках

Сполука	Значення міжатомних відстаней, Å					
Tl ₂ Se	Tl–Se (розрахункові)					
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i			
	2,64	3,38	42			
	Tl–Se (експеримент.): 2,79-3,71					
SnSe ₂				Sn–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.		Σ іон. рад.	S _i		
	2,57		2,62	16		
	Sn–Se (експеримент.): 2,70					
Bi ₂ Se ₃				Bi–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.		Σ іон. рад.	S _i		
	2,62		2,87	32		
	Bi–Se (експеримент.): 2,89–3,03					
Tl ₄ SnSe ₄	Tl–Se (розрахункові)			Sn–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i
	2,64	3,38	42	2,57	2,62	16
	Tl–Se (експеримент.): 3,11-3,66			Sn–Se (експеримент.): 2,50-2,56		
Tl ₂ SnSe ₃	Tl–Se (розрахункові)			Sn–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i
	2,64	3,38	42	2,57	2,62	16
	Tl–Se (експеримент.): 3,11-3,68			Sn–Se (експеримент.): 2,50-2,61		
TlBiSe ₂	Tl–Se (розрахункові)			Bi–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i
	2,64	3,38	42	2,62	2,87	32
	Tl–Se (експеримент.): 3,08			Bi–Se (експеримент.): 3,08		
Tl ₉ BiSe ₆	Tl–Se (розрахункові)			Bi–Se (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i
	2,64	3,38	42	2,62	2,87	32
	Tl–Se (експеримент.): 3,06–3,45			Bi–Se (експеримент.): 3,17–3,18		

За абсолютним значенням зміна довжин зв'язків при переході від бінарного стану (IV) селеніду до тернарних Tl₄SnSe₄ і Tl₂SnSe₃ досить незначна, проте їх однозначність переконливо засвідчує про збільшення довжини зв'язку Tl–Se (2,79→3,68 Å) завдяки індуктивному впливу атомів Sn, а також зменшення довжини зв'язку Sn–Se (2,70→2,50 Å). Цей факт вказує на те, що іонність зв'язку Tl–Se та ковалентність зв'язку Sn–Se буде більшою у тернарних двокатіонних сполуках Tl₄SnSe₄ і Tl₂SnSe₃, ніж у відповідних бінарних сполуках.

Для тернарних сполук співставлення експериментально встановлених міжатомних відстаней Tl–Se, Sn(Bi)–Se із сумою

ковалентних та іонних радіусів вказує на те, що дані зв'язки носять змішаний характер – ковалентно-іонний. Наявність іонів Tl⁺ у катіонній підґратці сполук Tl₄SnSe₄ і Tl₂SnSe₃ приводить до меншої поляризації зв'язку Sn–Se по відношенню до бінарного стану (IV) селеніду. Протилежна картина спостерігається для сполук TlBiSe₂ і Tl₉BiSe₆. Присутність іонів Tl⁺ приводить до більшої поляризації зв'язку Bi–Se по відношенню до бінарного бісмут (III) селеніду.

Присутність у катіонній підґратці тернарних сполук іонів Sn⁴⁺ сприяє збільшенню ступеня іонності, а наявність іонів Bi³⁺ – збільшенню ступеня ковалентності зв'язку Tl–Se по відношенню до бінарного Tl₂Se. Вміст у тернарних сполуках елементів Талію, Стануму та

Бісмуту, які є типовими металами, а також Селену (який може проявляти як неметалічні, так і напівпровідникові властивості), завдяки розмиттю електронної хмари зв'язків Tl–Se (зменшення іонної складової та відповідне зменшення довжини зв'язків при переході від бінарних до тернарних сполук) відбувається підвищення металічної складової хімічного зв'язку (збільшення значення $n_{\text{сер}}$).

Таким чином, можна зробити загальний висновок, що зв'язок у тернарних сполуках системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, згідно класифікації запропонованої Годовиковим [14], носить змішаний характер – металічно-іонно-ковалентний.

ЛІТЕРАТУРА

1. Houenou P., Eholie R. Etude du systeme $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{Se}$ // C. R. Acad. Sc. Paris. –1976. –Т. С 283, №16. –Р. 731–733.
2. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Исследование системы $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{Se}$ // Азерб. Хим. Журнал.– 1977.– №6.– С. 128–130.
3. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$ // ЖНХ.– 1985.–Т.30, №6.– С. 1502–1506.
4. Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Tl}_9\text{Bi}-\text{Se}(\text{Te})$ и свойства образующихся соединений. // Неорган. материалы. –1988. – Т.24, №11. –С. 1791–1795.
5. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование взаимодействия в системе $\text{Sn}-\text{Bi}-\text{Se}$. // Неорган. материалы. –1978. –Т.14, №7. –С. 1270–1276.
6. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ // Укр. хім. журнал. –2010. –Т.76, №4. – С. 80–84.
7. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука. –1969. –395 с.
8. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир. –1972. –384 с.
9. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. –V.61. –P. 65-77.
10. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Издательство стандартов. –1986. –240 с.
11. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. –1982. –528 с.
12. Переш Е.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. Навчальний посібник. У двох частинах. Ч. I. –Ужгород: в-во "Закарпаття". – 2000. –210 с.
13. Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Сабов М.Ю. Хімічний зв'язок у сполуках квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". –2005. Вип.13. – С. 16-21.
14. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра. –1979. – 303 с.

THE NATURE OF A CHEMICAL BOND IN THE BINARY AND TERNARY COMPOUNDS OF THE $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

Kozma A.A., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Kun A.V.

The correlation between the crystal structures and chemical bond types in the intermediate ternary compounds, which are formed in the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ system have been studied. The ternary compounds Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , TlBiSe_2 and Tl_9BiSe_6 are characterized by the complex nature of the chemical bond types – metal-ion-covalent by the classification of Godovikov.