

УДК 546.683.1'814'863'23:543.442.2

Барчій І.Є., д.х.н., проф.; \* Федорчук А.О., д.х.н., проф.; Тацькар А.Р., асп.;  
\*\* П'ясецьки М., д.х.н., проф.; \*\*\* Кітик І.В., д.х.н., проф.

## ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У ТЕРНАРНИХ СПОЛУКАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46,  
м. Ужгород, 88000, Україна; e-mail: i\_barchiy@ukr.net

\* Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології,  
вул. Пекарська 50, м. Львів, 79010, Україна

\*\* Ченстохівський університет ім. Яна Длугоша, вул. Армії Крайової 13/15,  
м. Ченстохов, 42200, Польща

\*\*\* Ченстохівський технологічний університет, вул. Армії Крайової 17,  
м. Ченстохов, 42200, Польща

На даному етапі розвитку неорганічного, особливо напівпровідникового, матеріалознавства тернарні сполуки і тверді розчини на їх основі являють собою невичерпане джерело матеріалів із більш широким (у порівнянні з елементарними і бінарними сполуками) спектром фізичних і фізико-хімічних властивостей, що зумовлює перспективність їх практичного використання. Існує певна кореляція між властивостями напівпровідникових сполук та числом і хімічною природою атомів, які розташовані у першій координаційній сфері, та величини міжатомних відстаней у кристалах. 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 складової зв'язку зменшує ширину забороненої зони і в цьому відношенні металічний зв'язок протистоїть іонному. Таким чином, 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 неорганічного матеріалознавства.

Характерною особливістю подвійних систем  $Tl-C^{VI}$  є наявність бінарних сполук типу  $Tl_2C^V$  з конгруентним характером

плавлення. У подвійних системах  $B^{IV,V}-C^{VI}$  найбільш стійкими є бінарні сполуки типу  $B^{IV}C^{VI}_2$ ,  $B^V C^{VI}_3$ . Дані халькогеніди відносяться до сполук, які характеризуються змішаним типом хімічного зв'язку – ковалентно-іонним. Із збільшенням порядкового номеру атому халькогену відбувається посилення ковалентної складової. Взаємодія бінарних компонентів у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$  приводить до утворення тернарних сполук з конгруентним характером плавлення  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_9SbSe_6$ ,  $TlSbSe_2$ , а також формуванню протяжних областей твердих розчинів на їх основі [1-7]. Наявність у сполуках атомів трьох різних хімічних елементів приводить до їх взаємній конкуренції, перерозподілу густини електронних хмар і, відповідно, до зміни типу хімічного зв'язку, що впливає на зміну електрофізичних параметрів. Кристалохімічні характеристики бінарних та тернарних сполук у системі  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$  наведено у табл. 1.

Дати оцінку про відносний вклад тієї чи іншої компоненти зв'язку можна на основі кристалохімічних досліджень відповідних сполук, а також будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, їх геометрії, розмірних факторів (табл. 2). Це дає можливість одержати інформацію про відносний вклад тієї чи іншої компоненти зв'язку. В табл. 3 наведено відомості про міжатомні відстані у бінарних та тернарних селенідах.

**Таблиця 1.** Кристалохімічні дані бінарних, тернарних сполук та твердих розчинів системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ 

Сполука	Сингонія	Пр.гр	Параметри кристалічної ґратки, Å
$Tl_2Se$ [8]	тетрагональна	P4/n	$a=8.540; c=12.380, V=902.89 \text{ Å}^3$
$Sb_2Se_3$ [9]	орторомбічна	Pnma	$a=11.794, b=3.986, c=11.648, V=547.58 \text{ Å}^3$
$SnSe_2$ [10]	тригональна	P-3m1	$a=3.8111, c=6.137, \gamma=120; V=77.2 \text{ Å}^3$
$Tl_4SnSe_4$ [11]	моноклінна	P12 <sub>1</sub> /c	$a=8.481, b=8.411, c=15.800, \beta=102.4, V=1127.07 \text{ Å}^3$
$Tl_2SnSe_3$ [12]	орторомбічна	Pnam	$a=8.051, b=8.169; c=21.240, V=1396.9 \text{ Å}^3$
$Tl_9SbSe_6$ [13]	тетрагональна	I4/mcm	$a=8,571, c=12.643, V=928,8 \text{ Å}^3$
$Tl_9SbSe_6$	тетрагональна	P4/n	$a=8,5323 (7), c=12.6866(9), V=923.63(20)$
$Tl_{8.898}Sb_{0.966}Sn_{0.051}Se_6^*$	тетрагональна	P4/n	$a=8,5364(7), c=12.671(1), V=923.34(20) \text{ Å}^3$
lowTlSbSe <sub>2</sub> [14]	моноклінна	P12 <sub>1</sub> /c	$a=9.137, b=4.097, c=12.765, \beta=111.8, V=443.8 \text{ Å}^3$
lowTlSbSe <sub>2</sub>	моноклінна	P12 <sub>1</sub> /c	$a=9.112(3), b=4.100(2), c=12.633(5), \beta=110.64(1), V=441.67(60) \text{ Å}^3$
$Tl_{1.024}Sb_{0.927}Sn_{0.049}Se_2^*$	моноклінна	P12 <sub>1</sub> /c	$a=9.114(2), b=4.107(2), c=12.645(4), \beta=110.72(1), V=442.70(4) \text{ Å}^3$
$Tl_{1.095}Sb_{0.905}Sn_{0.048}Se_2^*$	моноклінна	P12 <sub>1</sub> /c	$a=9.105(3), b=4.104(2), c=12.645(5), \beta=110.68(2), V=442.06(60) \text{ Å}^3$

\*Примітка. Кристалохімічні склади твердих розчинів  $Tl_{8.898}Sb_{0.966}Sn_{0.051}Se_6$  (95%  $Tl_9SbSe_6$ +5%  $Tl_4SnSe_4$ ),  $Tl_{1.024}Sb_{0.927}Sn_{0.049}Se_2$  (95%  $TlSbSe_2$ +5%  $Tl_2SnSe_3$ ),  $Tl_{1.095}Sb_{0.905}Sn_{0.048}Se_2$  (95%  $TlSbSe_2$ +5%  $Tl_4SnSe_4$ ).

**Таблиця 2.** Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу досліджуваних сполук

Символ	Електрона будова атому	Електро-негативність ( $\chi$ )	Іонні радіуси, Å <sup>3</sup>	Ковалентні радіуси, Å <sup>3</sup>	Атомні радіуси, Å <sup>3</sup>
Tl	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	1,1(I)*	(+1) 1,47	1,48	2,08
Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	1,5(III)*	(+3) 0,76	1,40	1,53
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	1,7(IV)*	(+4) 0,71	1,41	1,72
Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	2,3*	(-2) 1,91	1,16	1,22

\*Примітка. Електро-негативності елементів наведено для кристалів [15].

Встановлення та прогнозування типу хімічного зв'язку у складних сполуках базується на використанні шкали електро-негативностей (у кристалах) та розрахунок ступеня іонності [15, 16]. Одним із недоліків даного підходу є те, що поряд із ступенем іонності та ковалентності завжди слід враховувати і ступінь металічності хімічного зв'язку [17]. Як критерій металічності хімічного зв'язку використовують головне квантове число валентної

електронної оболонки (або середнє значення суми порядкових номерів атомів). При збільшенні його середнього значення спрямованість електронних орбіталей зменшується, що сприяє металізації зв'язку.

Аналіз приведених у таблиці результатів вказує на те, що для бінарних сполук характерний змішаний тип хімічного зв'язку – іонно-ковалентний. Проте, для талій(I) селеніду експериментально встановлена довжина зв'язку Tl-Se

наближається до суми іонних радіусів  $Tl^+$  та  $Se^{2-}$ , що вказує на перевагу іонної складової. Для селенідів стибію(III) та стануму(IV) експериментальні значення довжини зв'язку

$Sb(Sn)-Se$  напроти наближуються до суми ковалентних радіусів, що вказує на перевагу ковалентної складової.

**Таблиця 3.** Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у бінарних та тернарних сполуках системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ .

Сполука	Значення міжатомних відстаней, Å					
$Tl_2Se$	Tl-Se (розрахункові)					
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$			
	2,64	3,38	42			
	Tl-Se(експер.): 3,1695–3,3828 (3,28)					
$Sb_2Se_3$	Sb-Se (розрахункові)					
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$			
	2,56	2,67	29			
	Sb-Se (експер.): 2,6476–2,9757 (2,81)					
$SnSe_2$	Sn-Se (розрахункові)					
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$			
	2,57	2,62	32			
	Sn-Se (експер.): 2,8905–3,0338 (2,96)					
$Tl_2SnSe_3$	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	2,64	3,38	42	2,57	2,62	23
	Tl-Se (експер.): 3,22–3,58 (3,40)			Sn-Se(експер.): 2,51–2,61 (2,56)		
$Tl_4SnSe_4$	Tl-Se (розрахункові)			Sn-Se(розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	2,64	3,38	42	2,57	2,62	23
	Tl-Se (експер.): 3,13–3,68 (3,41)			Sn-Se(експер.): 2,52–2,54 (2,53)		
$Tl_9SbSe_6$	Tl-Se (розрахункові)			Sb-Se (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	2,64	3,38	42	2,56	2,67	29
	Tl-Se (експер.): 3,12–3,25 (3,19)			Sb-Se (експер.): 3,07		
$TlSbSe_2$	Tl-Se (розрахункові)			Sb-Se (розрахункові)		
	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$	$\Sigma$ ков. рад.	$\Sigma$ іон. рад.	$S_i$
	2,64	3,38	42	2,56	2,67	29
	Tl-Se (експер.): 3,02–3,63 (3,33)			Sb-Se (експер.): 2,58–2,81 (2,70)		

Для тернарних сполук співставлення експериментально встановлених міжатомних відстаней Tl-Se, Sb(Sn)-Se із сумою ковалентних і іонних радіусів вказує на те, що данні зв'язки носять змішаний характер – ковалентно-іонний. Зв'язок Tl-Se більш поляризований, ніж Sb(Sn)-Se, що вказує на більший вклад іонної складової хімічного зв'язку. Наявність іонів  $Tl^+$  у тернарних сполуках, завдяки транс впливу у системі зв'язків Tl-Se-Sb(Sn), приводить до більшої поляризації зв'язків Sb(Sn)-Se по відношенню до бінарних селенідів стибію(III) та стануму(IV), що відображається у

збільшенні міжатомних відповідних відстаней. Так як до складу тернарних сполук  $Tl_9SbSe_6$  та  $Tl_4SnSe_4$  входять елементи Tl, Sb та Sn, які характеризуються металічними властивостями з високими значеннями головного квантового числа  $n$ , а також Селен (характеризується перехідними властивостями від неметалу до металу), завдяки розмиття електронної хмари зв'язків Tl-Se (зменшення іонної складової та відповідне зменшення довжини зв'язків при переході від бінарної до тернарної сполуки) відбувається підвищення металічної складової хімічного зв'язку. Це призводить до того, що зв'язок у

тернарних сполуках носить змішаний характер – металічно-іонно-ковалентний (згідно класифікації Годовікова).

Пошук нових матеріалів з відтворюваними властивостями базується на вивченні твердих розчинів на основі складних фаз, що сприяє створенню на їх основі перспективних у практичному використанні матеріалів з передбачуваними властивостями. Зміна механізмів формування твердих розчинів, утворення вакансій у катіонних та аніонних підґратках, також впливає на зміну хімічних зв'язків між структурними складовими.

Для аналізу зміни типу хімічного зв'язку у тернарних сполуках в межах утворення твердих розчинів методом Рітвельда уточнені структурні параметри в рамках вихідної моделі сполук  $Tl_9SbSe_6$  та  $TlSbSe_2$ , а також складів твердих розчинів  $Tl_{8.898}Sb_{0.966}Sn_{0.051}Se_6$  (відповідає 95%  $Tl_9SbSe_6$  + 5%  $Tl_4SnSe_4$ ),  $Tl_{1.024}Sb_{0.927}Sn_{0.049}Se_2$  (відповідає 95%  $TlSbSe_2$  + 5%  $Tl_2SnSe_3$ ),  $Tl_{1.095}Sb_{0.905}Sn_{0.048}Se_2$  (відповідає 95%  $TlSbSe_2$  + 5%  $Tl_4SnSe_4$ ) (табл. 1). Кристалічна структура та зміна довжин зв'язків  $Tl-Se$ ,  $Sb-Se$  у кристалічній ґратці сполуки  $Tl_9SbSe_6$

наведено на рис. 1-2, сполуки  $TlSbSe_2$  – на рис. 3-4.

Структуру сполуки  $Tl_9SbSe_6$  можна представити як перовскітоподібне укладання октаєдрів з атомів Селену навколо атомів статистичної суміші  $Tl$ ,  $Sb$ , як представлено на рис. 1. Атоми  $Tl$  займають порожнини між вище вказаними фігурами. Розчинення в матриці тернарної сполуки  $Tl_9SbSe_6$  сполуки  $Tl_4SnSe_4$  з іншим формульним складом призводить до утворення структури заміщення в аніонній підґратці, оскільки число іонів  $Se^{2-}$  у ній залишається незмінним. У катіонній підґратці утворюються вакансії за рахунок гетеровалентної заміни іонів  $Tl^+$  та  $Sb^{3+}$  на іони  $Sn^{4+}$ . Іони  $Sn^{4+}$  займають в катіонній підґратці матричної структури сполуки  $Tl_9SbSe_6$  октаєдричні позиції іонів  $Sb^{3+}$  ( $r_{Sn^{4+}}/r_{Sb^{3+}}=0.93$ ), а в позиціях іонів  $Tl^+$  утворюються вакансії, що призводить до утворення твердих розчинів заміщення та віднімання. При такому заміщенні проходить збільшення дефектних положень в позиції металічного компонента, що може призводити до появи цікавих фізичних властивостей в матеріалах на основі досліджених твердих розчинів.

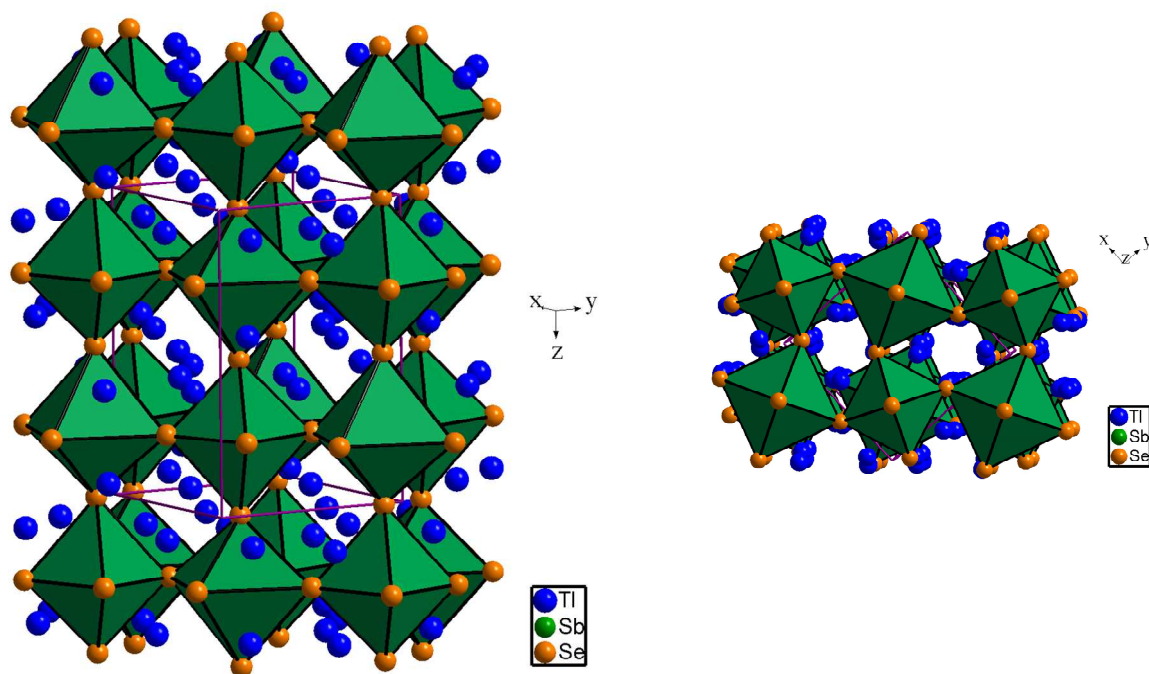


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки  $Tl_9SbSe_6$ .

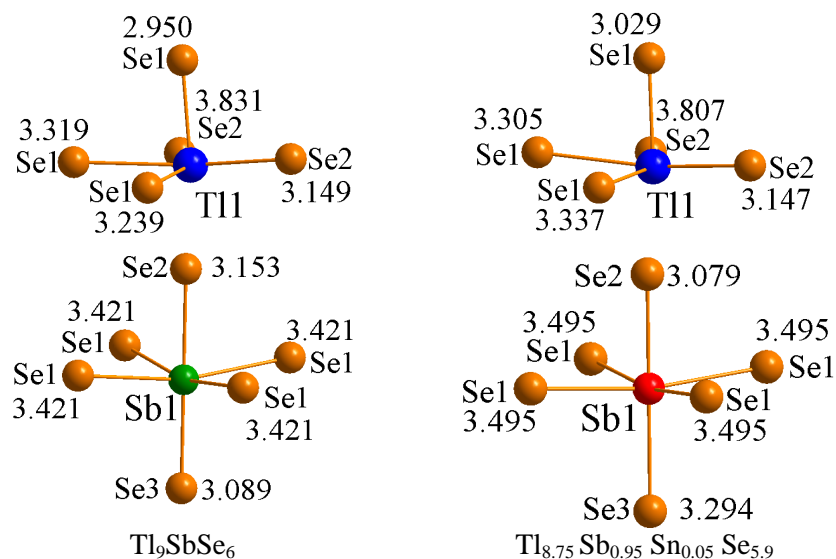


Рис. 2. Зміна довжин зв'язків Tl–Se, Sb–Se у кристалічній ґратці сполуки  $Tl_9SbSe_6$ .

Присутність іонів  $Sn^{4+}$  сприяє збільшенню довжин зв'язків Sb1–Se1 (рис. 2), які знаходяться в основі октаедру, при переході від чистої сполуки до твердого розчину від 3.421 до 3.494 Å. Це вказує на посилення іонної складової відповідних зв'язків. Міжатомна відстань між Талієм

(знаходиться у просторі між октаедрами) та Селеном, за рахунок часткової деформації октаедрів  $[SbSe_6]^{3-}$ , зменшується і зв'язок становиться менш поляризованим – відбувається посилення ковалентної складової хімічного зв'язку.

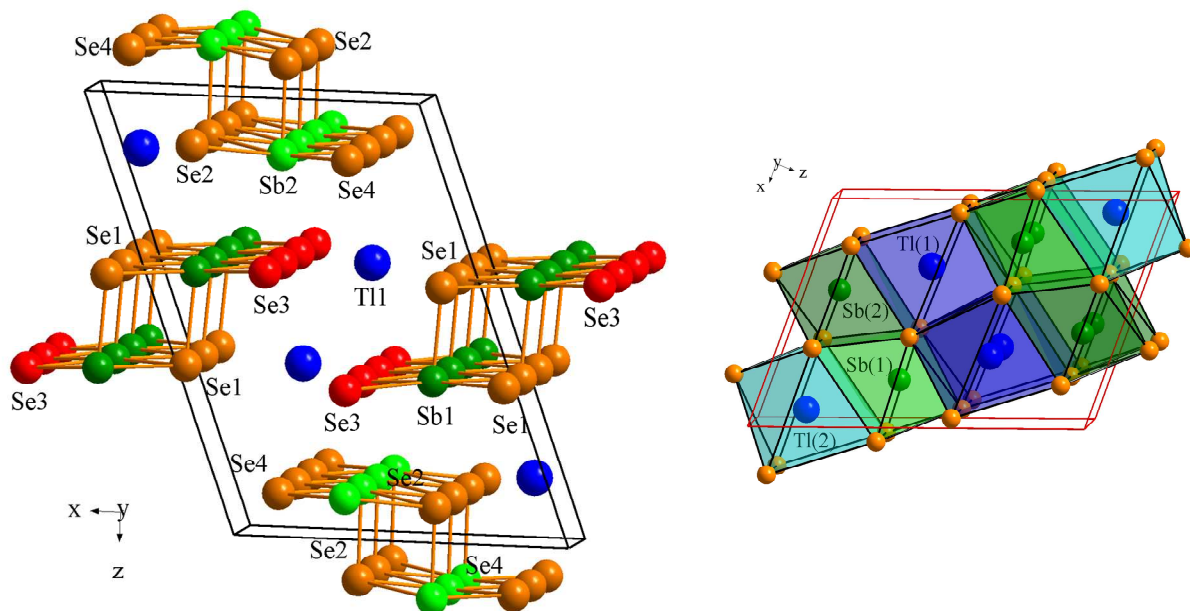


Рис. 3. Кристалічна структура сполуки  $TlSbSe_2$ .

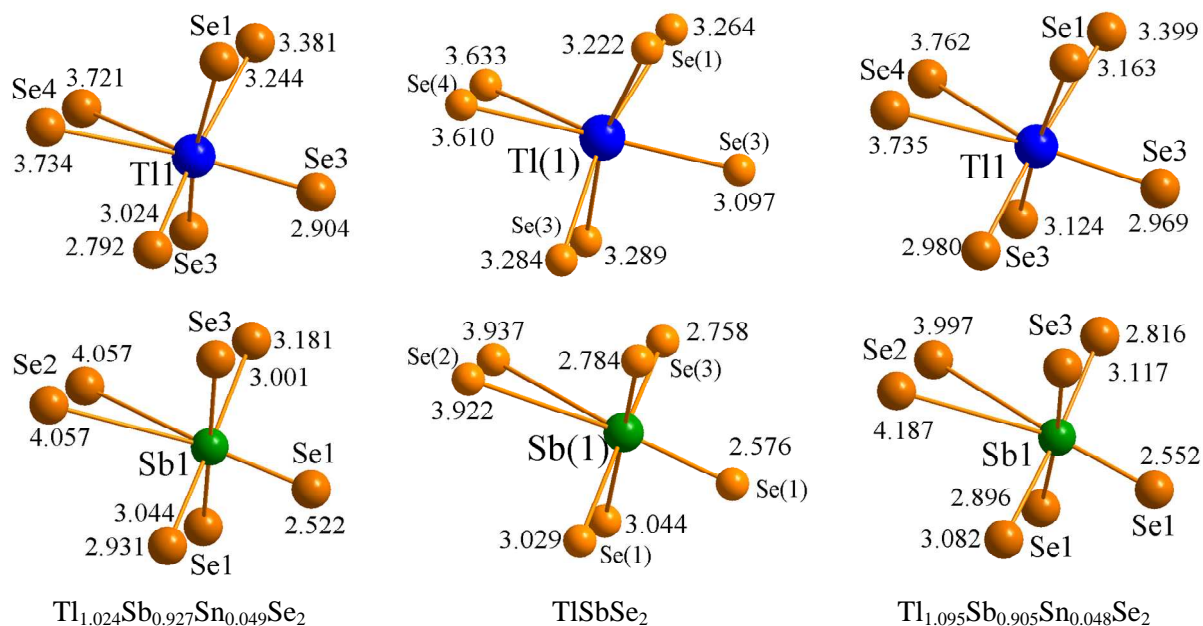


Рис. 4. Зміна довжин зв'язків Tl–Se, Sb–Se у кристалічній ґратці сполуки  $TlSbSe_2$ .

Присутність іонів  $Sn^{4+}$  у кристалічній ґратці кристалів твердих розчинів ( $95\% Tl_9SbSe_6 + 5\% Tl_4SnSe_4$  та  $95\% TlSbSe_2 + 5\% Tl_2SnSe_3$ ) призводить до зростання довжини зв'язків Sb–Se (до твердого розчину від  $2.576 \div 3.937$  Å до  $2.552 \div 4.057$  Å) по відношенню до аналогічних у сполуці стехіометричного складу  $TlSbSe_2$ , що супроводжується посиленням іонної складової хімічних зв'язків. Міжатомна відстань між Талієм та Селеном, змінюється не однозначно. Так в системі зв'язків Tl1–Se3 (рис. 4) міжатомна відстань зменшується і відбувається посилення ковалентної складової хімічного зв'язку. В системі зв'язків Tl1–Se1 та Tl1–Se4 міжатомна відстань зростає, що вказує на посилення іонної складової.

Проведені дослідження показали, що зв'язок у тернарних сполуках носить змішаний характер – металічно-іонно-ковалентний (згідно класифікації Годовікова). Цілеспрямована заміна у матричній структурі  $Tl_9SbSe_6$  та  $TlSbSe_2$  стибію(III) на станум(IV) під час утворення твердих розчинів приводить до зміни внеску ковалентної та іонної складових, що дає можливість одержувати матеріали із прогнозованими властивостями.

#### Список використаних джерел

- Houenou P., Eholie R. Etude du systeme  $SnSe_2-Tl_2Se$ . *C.R. Acad. Sci., Paris*. 1976, C 283, 731-733.
- Houenou P., Eholie R., Flahaut J. Étude du diagramme ternaire Tl-Sn-Se: Description du quadrilatère  $SnSe_2-Tl_2SnSe_3-TlSe-Se$ . *J. Less Common Met.* 1981, 81, 181-197.
- Barchii I.E., Glukh O.S., Peresh E.Yu., Tsigika V.V.  $Tl_4GeSe_4-Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$  system. *Журн. неорган. хімії*. 2005, 50(5), 835-837.
- Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium (I) selenide-antimony (III) selenide system. *Thermochim. Acta*. 2013, 563, 6-11.
- Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ . *Журн. неорг. хімії*. 1985, 30(6), 1502-1506.
- Olsen A., Goodman P., Whitfield H.J. The structure  $Tl_3SbS_3$ ,  $Tl_3SbSe_3$ ,  $Tl_3SbS_3-xSe_x$ , and  $Tl_3Sb_yAs_{1-y}Se_3$ . *J. Solid. State. Chem.* 1985, 60(3), 305-315.
- Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы  $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ ,  $TlSe-TlSbSe_2$  ( $Tl_9SbSe_6$ ). *Журн. неорган. хімії*. 1998, 43(5), 858-860.
- Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase  $Tl_5Se_3$ . *Z. Kristallogr.* 1980, 25, 1070-1072.
- Busch G., Froehlich C., Hulliger F. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helvet. Phys. Acta*. 1961, 34, 359-368.

10. Voutsas G.P., Papazoglou A.G., Rentzeperis P.J. The crystal structure of antimony selenide  $Sb_2Se_3$ . *Z. Kristallogr.* 1985, 171, 261-268.
11. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem.* 1991, 93, 336-340.
12. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mat. Res. Bull.* 1980, 15, 911-915.
13. Voroshilov Y.V., Gurzan M.I., Kish Z.Z., Lada L.V. Phase equilibria in the Tl-Pb-Te system and crystal structure of  $Tl_4B^4X_3$  and  $Tl_9B^5X_6$  compounds. *Inorg. Mater.* 1988, 24, 1265-1269.
14. Wacker K., Salk M., Decker-Schultheiss G., Keller E. Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung  $TlSbSe_2$ . *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1991, 606, 51-58.
15. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Издательство стандартов, 1986. С. 240.
16. Паулинг Л. Природа химической связи. Л.: Госхимиздат, 1947. С. 439.
17. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. Ужгород: В-во УжДУ. 2000. Ч.1. С. 210.

Стаття надійшла до редакції: 04.11.2015.

## TYPE OF THE CHEMICAL BONDS IN THE TERNARY COMPOUNDS OF THE $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ QUASITERNARY SYSTEM

**Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Tatzkar A.R., Piasecki M., Kityk I.V.**

On the basis of crystal structure the type of the chemical bonds in the binary and ternary compounds of the  $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$  quasiternary system were investigated. For the binary  $Tl_2Se$  the chemical bond is characterized by the covalent-ionic type, for the  $SnSe_2$  and  $Sb_2Se_3$  are ionic-covalent type. In the transition to ternary compounds bond length Tl-Se decreases, indicating a strengthening of the covalent component, as the bond length Sn(Sb)-Se increases – enhanced polarization of bonds. Also in ternary compounds an increase metallic component of chemical bonds. In the solid solutions on the basis of  $Tl_9SbSe_6$  and  $TlSbSe_2$  presence Tin (IV) results in a change contribution covalent and ionic components, which makes it possible to obtain materials with predictable properties.