-16-

УДК 546.541.12.071

Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Зубака О.В., к.х.н., доц.; Барчій І.Є., д.х.н., проф.

# ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub> (A – Li, Na, K, Rb, Cs; C – F, Cl, Br, I)

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, e-mail: vasylsidey@hotmail.com

Перовскітні та споріднені до них структури привертають увагу дослідників своєю високою здатністю до деформаційних фазових переходів, що супроводжуються зміною симетрії та важливих у практичному відношення фізичних властивостей [1-14].

Впродовж останніх років [15-18] предметом наших досліджень були перовскітні сполуки типу  $A_3B_2C_9$  і  $A_2TeC_6$  (A – лужні метали; B – елементи V групи; C – галогени). Якщо перші з них досліджені й описані досить детально [15-18], то закономірності зміни властивостей сполук  $A_2TeC_6$  представлені фрагментами [15,16], а прогноз важливих у практичному відношенні параметрів у літературі майже відсутній. Здебільшого це стосується сполук зазначеного типу, де компонентом A виступають Li, Na i K, a C – F i Cl.

У даній роботі вперше розглянуто закономірності зміни та здійснено прогноз властивостей низки ще не досліджених сполук типу  $A_2$ TeC<sub>6</sub>, де A – Li, Na, K, Rb, Cs; C – F, Cl, Br, I. Для порівняння та виявлення спільних закономірностей (або розбіжностей) здійснено співставлення властивостей двох типів перовскітних сполук складів  $A_2$ TeC<sub>6</sub> і  $A_3B_2C_9$ .

Графічні залежності зміни температури плавлення та ширини забороненої зони сполук типу  $A_2 TeC_6$ від величини розрахованих середніх значень зарядів атомних ядер відповідних сполук (Z<sub>cep.</sub>) представлені на рис. 1 (а,б). Зауважимо, що зазначені показники для літієвих, натрієвих, фторидних та більшості хлоридних сполук отримані шляхом екстраполяції відомих величин або гіпотетично, оскільки на сьогодні вони ще експериментально не досліджені.

© Переш Є.Ю., Сідей В.І., Зубака О.В., Барчій І.Є. DOI: 10.24144/2414-0260.2020.1.16-22



**Рис. 1.** Залежності зміни температури плавлення (а) і ширини забороненої зони (б) сполук A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub>.

Аналіз рис. 1 (а, б) дозволив зробити наступні прогнозні передбачення та висновки із них:

1. При взаємозаміщеннях Li  $\rightarrow$  Na  $\rightarrow$  K  $\rightarrow$  Rb  $\rightarrow$  Cs для йодидних, бромідних, хлоридних та фторидних сполук із збільшенням  $Z_{cep.}$  показники температури плавлення та ширини забороненої зони закономірно підвищуються;

2. Найвищі величини температури плавлення прогнозуються для фторидних і найнижчі для йодидних сполук.

3. Заміна І  $\rightarrow$  Br  $\rightarrow$  Cl  $\rightarrow$  F в окремо взятих цезієвих, рубідієвих, калієвих, натрієвих та літієвих сполуках, що супроводжуються зменшенням величини  $Z_{cep.}$ , приводить до закономірного підвищення температури плавлення та ширини забороненої зони відповідних галогенідів;

4. Уперше за результатами одержаних закономірностей визначено прогнозні показники температури плавлення та ширини забороненої зони для низки ще не досліджених на сьогодні галогенідних сполук типу A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub>, які приведені у табл. 1.

Таблиця 1. Деякі властивості	сполук А2ТеС6 (де А-	- Li, Na, K, Rb, Cs; (	C – F, Cl, Br, I)
------------------------------	----------------------	------------------------	-------------------

Сполука	Z <sub>cep.</sub>	Т <sub>пл.</sub> , К	ΔE, eV	
Li <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	18	~1075	1.45(1.47)	
Na <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	20	~1100	1.47	
K <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	21	~1125	1.48	
Rb <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	24	~1165	1.52(1.53)	
Cs <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	29	~1250	1.59	
Li <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	30	~870	1.40	
Na <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	32	~890	1.41	
K <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	33	~920	1.42	
Rb <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	37	~960	1.48	
Cs <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	41	~1040	1.56	
Li <sub>2</sub> TeI <sub>6</sub>	~42	~635	1.33	
$Na_2TeI_6$	44	~665	1.36	
K <sub>2</sub> TeI <sub>6</sub>	45	~685	1.38	
$Rb_2TeI_6$	49	~770	1.43	
Cs <sub>2</sub> TeI <sub>6</sub>	53	~832	1.52	
Li <sub>2</sub> TeF <sub>6</sub>	~16	1115	1.47	
Na <sub>2</sub> TeF <sub>6</sub>	~17	1145	1.48	
K <sub>2</sub> TeF <sub>6</sub>	~18	1170	1.49	
Rb <sub>2</sub> TeF <sub>6</sub>	~20	1240	1.54	
Cs <sub>2</sub> TeF <sub>6</sub>	~23	1365	1.61(1.62)	

Встановлено, що для всіх галогенідних аналогів типу  $A_2 \text{TeC}_6$  при замінах Li  $\rightarrow$  Na  $\rightarrow$  K  $\rightarrow$  Rb  $\rightarrow$  Cs та F  $\rightarrow$  Cl  $\rightarrow$  Br  $\rightarrow$  I спостерігаються (у межах певних похибок) прямолінійні залежності зміни відповідних параметрів в координатах  $Z_{\text{сер.}}$  – властивість. Одержана

закономірність взята за основу прогнозу представлених у роботі характеристик.

Для порівняння аналогічні показники представлені і для сполук типу  $A_3B_2C_9$  у табл. 2.

-18-

Сполука	Z <sub>cep.</sub>	Т <sub>пл.</sub> , К	ΔΕ	Сполука	Z <sub>cep.</sub>	Т <sub>пл.</sub> , К	ΔΕ
Li <sub>3</sub> P <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	9	~130	4.63	Li <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	14	~200	4.02
Na <sub>3</sub> P <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	10	~260	4.50	Na <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	15	~340	3.85
$K_3P_2F_9$	12	~400	4.0-3.96	K <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	17	~430	3.50
$Rb_3P_2F_9$	16	~640	3.05	Rb <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	21	~680	2.80
$Cs_3P_2F_9$	~20	920	2.25	$Cs_3P_2Cl_9$	25	~910	2.18
$Li_3As_2F_9$	11	~220	4.48	Li <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	15	~280	4.24
Na <sub>3</sub> As <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	13	~370	4.15	Na <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	18	~425	3.80
$K_3As_2F_9$	15	~600	3.92	K <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	20	~500	3.53
Rb <sub>3</sub> As <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	18	~700	3.17	Rb <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	24	~732	2.95
Cs <sub>3</sub> As <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	22	~930	2.55	Cs <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	28	~910	2.40
$Li_3Sb_2F_9$	14	~410	4.08-4.1	Li <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	19	~400	3.80
Na <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	16	~560	~3.95	Na <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	21	~480	3.65
$K_3Sb_2F_9$	17	~750	3.90	K <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	22	~520	3.57
$Rb_3Sb_2F_9$	21	~830	3.30	Rb <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	26	~750	3.10
$Cs_3Sb_2F_9$	25	~940	3.15	Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	30	~915	2.85
Li <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	18	~590	~4.13	Li <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	23	~550	3.80
Na <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	20	~700	~4.05	Na <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	25	~610	3.71
$K_3Bi_2F_9$	22	~1090	~3.87	K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	27	~640	3.60
Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	26	~1015	~3.50	Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	31	~850	3.40
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	29	~950	~3.25	Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	35	~940	3.20
Li <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	25	~385	3.26**	$Li_3P_2I_9$	37	~500	2.21
Na <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	27	~500	3.05**	$Na_3P_2I_9$	39	~560	2.01-2.02
$K_3P_2Br_9$	~29	~600	2.77-2.78	$K_3P_2I_9$	40	~620	1.95**
$Rb_3P_2Br_9$	33	~760	~2.30**	$Rb_3P_2I_9$	44	~750	1.82**
Cs <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	36	~875	1.80**	$Cs_3P_2I_9$	46	~850	1.65**
Li <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	28	485	3.04**	Li <sub>3</sub> As <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	39	~520	2.20
Na <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	30	550	3.00**	Na <sub>3</sub> As <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	41	~575	2.07
K <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	~31	~617	2.80**	$K_3As_2I_9$	43	~632	1.99**
Rb <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	35	~787	2.35**	Rb <sub>3</sub> As <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	47	~760	1.90**
Cs <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	39	~895	2.08**	Cs <sub>3</sub> As <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	51	~880	1.80**
Li <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	30	~570	3.03**	$Li_3Sb_2I_9$	43	~560	2.20
Na <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	32	~590	2.93**	Na <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	44	~590	2.08

**Таблиця 2.** Деякі властивості сполук  $A_3B_2C_9$  (де A – Li, Na, K, Rb, Cs; B – P, As, Sb, Bi; C – F, Cl, Br, I)

-19-

K <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	34	~630	2.85**	$K_3Sb_2I_9$	45	650**	2.00**
Rb <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	38	790	2.48	Rb <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	49	770	1.94
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	42	900	2.30	$Cs_3Sb_2I_9$	53	890	1.89
Li <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	35	~750	2.92**	Li <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	47	~570	2.15**
Na <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	37	~720	2.83**	Na <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	48	~620	2.12**
K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	38	~670	2.80**	K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	50	682	2.06**
Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	42	820	2.62	Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	54	785	1.98
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	46	915	2.50	Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	58	905	1.89

Продовження таблиці 2.

Слід, однак, зауважити, що 38 результатами графічної побудови відповідних залежностей показники ΔЕ для сполук Li<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>(Br<sub>6</sub>,Cl<sub>6</sub>) змінюються не суттєво і знаходяться у межах 1.34-1.35 eB. Це видається дещо сумнівним, оскільки переходи I → Br → Cl для відповідних сполук повинні би супроводжуватися досить значною зміною співвідношень хімічного зв'язку у відповідних сполуках, зокрема, зростанням у вказаному напрямку ковалентної складової хімічного зв'язку і, відповідно, більш суттєвим зростанням показників  $\Delta E$ .

Раніше було відмічено [15], що сполуки  $A_2 \text{TeC}_6$  і  $A_3 B_2 C_9$  – це типові представники родини перовскіту (ABC<sub>3</sub>), що відрізняються між собою часткою заповнених атомами В октаедричних порожнин [C<sub>6</sub>], сформованих атомами галогену у структурі перовскіту (1/2 порожнин у сполуках  $A_2 \text{TeC}_6$  та 2/3 - у галогенідах  $A_3 B_2 C_9$ ).

З огляду на зазначене вище, проведено аналіз та співставлення властивостей обох складів сполук перовскітного типу, зокрема, кристалічної структури, температури плавлення та ширини забороненої зони. Закономірності змін згаданих характеристик розглянуто в залежності від теоретично розрахованих показників  $Z_{cep.}$ , що дало змогу здійснити прогнозні передбачення низки важливих у практичному плані властивостей для ряду гіпотетичних, наразі не синтезованих сполук.

Для порівняння в табл. 1 і 2 представлені ідентичні показники обох типів перовскітних сполук, що розглядаються у даній роботі. Аналіз цих сполук показав наступне.

Переважна більшість хлоридів, бромідів та йодидів типу А2TeC6 повинні мати показники температури плавлення вищі, порівняно з відповідними галогенідами типу А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub>. Виняток складають йодидні сполуки  $Cs_3As_3(Sb_2,Bi_2)I_9$ , температури плавлення яких дещо перевищують аналогічний показник для Cs<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>. У всіх випадках, для обох типів сполук при замінах  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$  спостерігається закономірне підвищення температури плавлення. що, вочевидь, є наслідком зростання в зазначеному напрямку іонної складової хімічного зв'язку. При аналогічних взаємозаміщеннях у сполуках А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub> спостерігаються менші показники ΔЕ, що може бути пов'язано із збільшенням металевої компоненти хімічного зв'язку при відповідних замінах лужного металу. Слід зауважити, що аналогічна зміна ΔE відбувається і при заміщеннях F→Cl→Br→I (As, Sb, Bi залишаються незмінними).

Загалом, порівняльний аналіз сполук типу  $A_2 TeC_6$  і  $A_3B_2C_9$  показав, що у всіх випадках хлоридні, бромідні та йодидні аналоги першого типу мають показники  $\Delta E$ менші, ніж відповідні сполуки  $A_3B_2C_9$ .

При сталих компонентах А і С бромідні сполуки A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub> характеризуються вищими температурами плавлення порівняно із бромідами складів А<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)С<sub>9</sub>. Для йодидних аналогів спостерігається протилежна показники температури тенденція плавлення сполук A<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)C<sub>9</sub> вищі, ніж для  $A_2 TeC_6$ . сполук Зазначену особливість бромідних і йодидних сполук частково можна пов'язати з фактором поляризації відповідних іонів. Так, зокрема, відомо, що

поляризованість іонів І більша, ніж іонів Вг. Ймовірно це пов'язано з тим, що більші за іони ľ розміром здатні сильніше поляризуватися багатозарядними катіонами малих розмірів (наприклад, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> та Te<sup>4+</sup>), при цьому електронна оболонка I<sup>-</sup> сильно деформується і зміщується до  $B^{3+}(B^{4+})$ , а ефективний радіус з боку катіона А<sup>+</sup> зменшується. Маючи найменший іонний радіус і найбільш високий заряд серед зазначених вище катіонів, Те<sup>4+</sup> повинен проявляти найбільшу поляризуючу здатність. Однак, кількість частинок В, що приходяться на один іон галогену С, у сполуках А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub> більша, ніж у А2ТеС6. Таким чином, сумарний поляризуючий вплив ioнiв Sb<sup>3+</sup> або Ві<sup>3+</sup> у сполуках А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub> більший і, як наслідок, ефективний іонний радіус І в йодидах  $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)I_9$  (з боку катіона  $A^+$ ) дещо менший, ніж в Rb<sub>2</sub>(Cs<sub>2</sub>)TeI<sub>6</sub>, і ближче до іонних радіусів Rb<sup>+</sup> та Cs<sup>+</sup>. Зменшення різниці розмірів А<sup>+</sup> і С<sup>-</sup>, як відомо, стабілізує координаційні поліедри [АС<sub>12</sub>] та структуру загалом, тому більш високі показники температури плавлення сполук Rb<sub>2</sub>(Cs<sub>2</sub>)TeI<sub>6</sub>) (у порівнянні з Rb<sub>3</sub>(Cs<sub>3</sub>)Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)I<sub>9</sub>) видаються закономірними.

### Висновки

1. Уперше проведено систематичний аналіз, узагальнення та співставлення ряду властивостей усіх можливих варіантів сполук перовскітного типу складів A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub> та A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> (А – лужні метали; В – Р, As, Sb, Bi і С галогени) у взаємозв'язку із теоретично розрахованими середніми значеннями зарядів їхніх атомних ядер.

2. Встановлено гіпотетичні показники температури плавлення, ширини забороненої зони для понад 70 сполук зазначених вище типів, що дозволило цілеспрямовано підійти до вирішення проблеми вибору найбільш перспективних матеріалів для потреб електронної техніки.

### Список використаних джерел

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Москва: *Наука*, 1971. С. 400.

2. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P. 1100.

3. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.

4. Tilley R.J.D. Perovskites: Structure–Property Relationships. Chichester (UK): *John Wiley & Sons*, 2016. P. 330.

5. Tomaszewski P.E. Crystal Structure and Phase Transitions in the  $A_3B_2X_9$  Family of Crystals. *Phys. Stat. Sol.* (*b*). 1994, 181(1), 15–21. Doi: 10.1002/pssb.2221810102.

6. Redfern S.A.T. High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO<sub>3</sub>). *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996, 8(43), 8267–8275. Doi: 10.1088/0953-8984/8/43/019.

7. Hagemann M., Weber H.-J. Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications? *Appl. Phys. A.* 1996, 63(1), 67–74. Doi: 10.1007/BF01579747.

8. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State*. 1997, 39(5), 695–715. Doi: 10.1134/1.1130120.

9. Bhalla A.S., Guo R., Roy R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* 2000, 4(1), 3–26. Doi: 10.1007/s10019000062.

10. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558– 4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.

11. Chang J.-H., Doert T., Ruck M. Structural Variety of Defect Perovskite Variants  $M_3E_2X_9$  (M = Rb, Tl, E = Bi, Sb, X = Br, I). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, 642(13), 736–748. Doi: 10.1002/zaac.201600179.

12. Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Miner*. *Mag.* 2017, 81(3), 411–461. Doi: 10.1180/minmag.2016.080.156.

13. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatsh. Chem.* 2017, 148(5), 795–826. Doi: 10.1007/s00706-017-1933-9.

14. Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141(3), 1171– 1190. Doi: 10.1021/jacs.8b10851.

15. Peresh E.Yu., Sidei V.I.. Zubaka O.V., Stercho I.P.  $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ and  $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ perovskite compounds. Inorg. Mater. 2011, 47(2). 208 - 212.Doi: 10.1134/S0020168511010109.

16. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Gaborets N.I., Zubaka O.V., Stercho I.P., Barchii I.E. Influence of the average atomic number of the  $A_2TeC_6$  and  $A_3B_2C_9$  (A = K, Rb, Cs, Tl(I); B = Sb, Bi; C = Br, I) compounds on their melting point and band gap. *Inorg. Mater.* 2014, 50(1), 101–106. Doi: 10.1134/S0020168514010166. 17. Сідей В.І., Зубака О.В., Переш Є.Ю. Тернарні галогеніди А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub>: кристалохімічні особливості, залежність деяких властивостей від середніх значень зарядів атомних ядер. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія).* 2018, 1(39), 10–16.

18. Переш Є.Ю., Сідей В.І., Зубака О.В., Перец М.І. Сполуки А<sub>3</sub>В<sub>2</sub>С<sub>9</sub> (А – К, Rb, Cs; В – Аs, Sb, Вi; С – Cl, Br, I): закономірності зміни та прогноз властивостей. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія).* 2019, 1(41), 25–31. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.25-31.

Стаття надійшла до редакції: 30.01.2020.

## REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTIONS OF SOME PROPERTIES FOR THE COMPOUNDS A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub> (A – Li, Na, K, Rb, Cs; C – F, Cl, Br, I)

#### Peresh E.Yu., Sidey V.I., Zubaka O.V., Barchiy I.E.

### Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine e-mail: vasylsidey@hotmail.com

Based on relevant literature data on inorganic and crystal chemistry, and using the experimental results obtained in the laboratories of the Department of Inorganic Chemistry of the Uzhhorod National University over the past few decades, a series of the perovskite-related ternary halides  $A_2 TeC_6$  (A – Li, Na, K, Rb, Cs; C – F, Cl, Br, I) have been classified and analyzed.

It was established that certain important physical properties of these compounds, such as melting point  $T_M$  and band gap  $\Delta E$ , demonstrate fairly strong dependencies (correlations) on their average nuclear charges  $Z_{ave}$ ; so the above properties are expected to be reasonably well predictable for the yet non-synthesized and/or non-characterized compounds belonging to the same family of chemicals. The main findings made from the analysis of the above dependencies are as follows.

(1) For iodide, bromide, chloride and fluoride compounds, the substitutions  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  steadily result in an increase of the T<sub>M</sub> and  $\Delta \text{E}$  values along with an increase of the average nuclear charges  $Z_{ave}$ .

(2) The highest and lowest melting point values are predicted for the fluoride and iodide compounds, respectively.

(3) Accompanied by a decrease of the  $Z_{ave}$  value, the substitutions  $I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$  in the separately taken cesium, rubidium, potassium, sodium and lithium compounds  $A_2 TeC_6$ , leads to a regular increase of the melting point and band gap values.

(4) Based on the regularities found for the experimental data reported for the  $A_2 TeC_6$  ternary halides, the  $T_M$  and  $\Delta E$  values have been predicted, for the first time, for a number of  $A_2 TeC_6$  compounds which have not yet been investigated.

The dependencies  $T_M \sim Z_{ave}$  and  $\Delta E \sim Z_{ave}$  observed for the A<sub>2</sub>TeC<sub>6</sub> ternary halides have been found to be nearly linear and, therefore, well suitable for predicting purposes.

Additionally, the  $T_M \sim Z_{ave}$  and  $\Delta E \sim Z_{ave}$  correlations and regularities found for the title compounds  $A_2 \text{TeC}_6$  have between compared with those found earlier for the ternary halides  $A_3B_2C_9$  (where A – Li, Na, K, Rb, Cs; B – P, As, Sb, Bi; C – F, Cl, Br, I) which could also be regarded as the perovskite derivatives similar to  $A_2\text{TeC}_6$ . The similarities and features observed for both these families of compounds have been discussed.

Owing to its simplicity and straightforwardness, the approach used in this study can be recommended for routine investigations of inorganic materials belonging to the same array of chemically and structurally similar compounds.

Keywords: ternary halides; melting point; band gap; crystal structures.

-22-

#### References

1. Bokii G.B. Kristallokhimiya (Crystal Chemistry). Moscow: Nauka, 1971. P. 400 (in Rus.).

2. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1975. P. 1100.

3. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960. P. 644.

4. Tilley R.J.D. Perovskites: Structure-Property Relationships. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2016. P. 330.

5. Tomaszewski P.E. Crystal Structure and Phase Transitions in the A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> Family of Crystals. *Phys. Stat. Sol.* (*b*). 1994, 181(1), 15–21. Doi: 10.1002/pssb.2221810102.

6. Redfern S.A.T. High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO<sub>3</sub>). J. Phys.: Condens. Matter. 1996, 8(43), 8267–8275. Doi: 10.1088/0953-8984/8/43/019.

7. Hagemann M., Weber H.-J. Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications? *Appl. Phys. A.* 1996, 63(1), 67–74. Doi: 10.1007/BF01579747.

8. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State*. 1997, 39(5), 695–715. Doi: 10.1134/1.1130120.

9. Bhalla A.S., Guo R., Roy R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* 2000, 4(1), 3–26. Doi: 10.1007/s100190000062.

10. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.

11. Chang J.-H., Doert T., Ruck M. Structural Variety of Defect Perovskite Variants  $M_3E_2X_9$  (M = Rb, Tl, E = Bi, Sb, X = Br, I). Z. Anorg. Allg. Chem. 2016, 642(13), 736–748. Doi: 10.1002/zaac.201600179.

12. Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Miner. Mag.* 2017, 81(3), 411–461. Doi: 10.1180/minmag.2016.080.156.

13. Hoefler S.F., Trimmel G. Rath T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatsh. Chem.* 2017, 148(5), 795–826. Doi: 10.1007/s00706-017-1933-9.

14. Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. J. Am. Chem. Soc. 2019, 141(3), 1171–1190. Doi: 10.1021/jacs.8b10851.

15. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P.  $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)$ TeBr<sub>6</sub>(I<sub>6</sub>) and Rb<sub>3</sub>(Cs<sub>3</sub>)Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)Br<sub>9</sub>(I<sub>9</sub>) perovskite compounds. *Inorg. Mater.* 2011, 47(2), 208–212. Doi: 10.1134/S0020168511010109.

16. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Gaborets N.I., Zubaka O.V., Stercho I.P., Barchii I.E. Influence of the average atomic number of the  $A_2$ TeC<sub>6</sub> and  $A_3B_2C_9$  (A = K, Rb, Cs, Tl(I); B = Sb, Bi; C = Br, I) compounds on their melting point and band gap. *Inorg. Mater.* 2014, 50(1), 101–106. Doi: 10.1134/S0020168514010166.

17. Sidey V.I., Zubaka O.V., Peresh E.Yu. Ternary halides  $A_3B_2C_9$ : crystallochemical peculiarities, dependence of some properties on the average nuclear charge. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 1(39), 10–16 (in Ukr.).

18. Peresh E.Yu., Sidey V.I., Zubaka O.V., Perets M.I. The  $A_3B_2C_9$  (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) compounds: regularities and prediction of some properties. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 1(41), 25–31 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.25-31.