

User name:  
**hidden by privacy settings**

Check ID:  
**1016256547**

Check date:  
**16.05.2024 15:09:58 EEST**

Check type:  
**Doc vs Internet**

Report date:  
**16.05.2024 15:10:34 EEST**

User ID:  
**100013793**

File name: **Ісайович**

Page count: **57** Word count: **12143** Character count: **94623** File size: **1.20 MB** File ID: **1016043703**

## 2.15% Matches

Highest match: **1.49%** with Internet source (<http://catalog.liha-pres.eu/index.php/liha-pres/catalog/download/239/6070/13661-1?..>)

2.15% Internet sources 128

Page 59

No Library search was conducted

## 0% Quotes

Exclusion of quotes is off

Exclusion of references is off

## 0% Exclusions

No exclusions

## Modifind

Text modifications detected. Find more details in the online report.

Replaced characters 1

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ  
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Дипломна робота магістра

**Сполуки  $K_2TeI_6$ ,  $Rb_2TeBr_6$ : фазоутворення,  
кристалохімія, технологія, властивості**

Виконала: студентка 2 курсу  
освітнього ступеня «магістр»  
спеціальність 014 Середня освіта. Хімія  
Дербаль Ельвіра Миколаївна

Керівник: д.х.н., професор Барчій І.Є.

Ужгород–2024

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	8
1.2. Подвійні системи $K(Rb,Te)-Br(I)$	8
1.2. Квазібінарні системи $K(Rb)Br(I)-TeBr(I)$	11
1.3. Взаємодія в системах за участю сполук типу $K_2(Rb_2)TeBr_6(I_6)$	12
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	13
2.1. Техніка безпеки при роботі з отруйними речовинами	13
2.2. Методи аналізу кристалічної будови речовин	13
2.3. Вирощування монокристалів	14
2.4. Мікроструктурний аналіз (МСА)	16
2.5. Вивчення оптичних властивостей	16
2.6. Квантово-хімічні розрахунки зонної структури	17
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	20
3.1. Аналіз взаємодії у системах на основі сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$	20
3.2. Кристалохімічний аналіз сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$	23
3.3. Технологія вирощування монокристалів сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$	31
3.4. Вивчення спектрів пропускання сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$	32
3.5. Квантово-хімічні розрахунки зонної структури сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$	35
Висновки	40
Список використаних джерел	42

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

ДТА	– диференційний термічний аналіз
РФА	– рентгенівський фазовий аналіз
Рис.	– рисунок
Табл.	– таблиця
ТР	– твердий розчин
Itm	– високо-температурна модифікація
htm	– високо-температурна модифікація
$E_g$	– ширина забороненої зони
QE	– програма Quantum Espresso
DFT	– теорія функціоналу густини
PWscf	– функціонал самоузгодженого поля плоских хвиль
GUI	– графічний інтерфейс користувача
GGA	– узагальнена градієнтна апроксимація
SCF	– самоузгоджене поле
K-point	– точки високої симетрії
$E_{кр}$	– загальна енергія кристалічної комірки
$E/ат$	– енергія на атом
$E_{Фермі}$	– енергія Фермі
ВЗ	– валентна зона
ЗП	– зона провідності
DOS	– загальна густина станів
PDOS	– парціальна густина станів

## ВСТУП

**Актуальність теми наукового дослідження.** Одним із основних напрямків розвитку неорганічного матеріалознавства є одержання нових матеріалів з комплексом необхідних електрофізичних та оптоелектричних властивостей для практичного використання в сучасних приладах електронної техніки. Особлива увага серед функціональних неорганічних матеріалів приділяється складним галогенідним сполукам, які володіють перспективними для напівпровідникових елементів люмінесцентними, оптичними та іншими властивостями. Значний інтерес серед науковців до комплексних галогенідів підтримується можливістю їх практичного застосування в якості робочих елементів сонячних батарей. Металоорганічні галогенідні перовскіти типу  $MA(PA)PbBr_3(I_3)$  (де  $MA$  – катіон метиламонію  $[CH_3NH_3]^+$ ,  $PA$  – катіон феніламонію  $[C_6H_5NH_3]^+$ ) володіють високими фотоелектричними показниками – ефективність перетворення сонячної енергії становить понад 20% [1-3] і наближається за своїми параметрами до фотовольтаїки на основі кремнію [4-8]. Однак їх успішне комерційне використання стримується двома недоліками: органічний катіон знижує стабільність структури перовскіту (протягом 3-4 місяців руйнується), а вміст свинцю підвищує токсичність і негативний вплив на оточуюче середовище, що може сприяти виникненню екологічного забруднення. Одним із шляхів підвищення стабільності структури фотоелементів на основі перовскітних галогенідних матеріалів є ізовалентне заміщення у кристалічній структурі органічного катіону на катіон лужного металу ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  або однозарядні  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ). Для усунення токсичності  $Pb$  розглядається ідея його заміни іншими двовалентними металами поза групою IVA. Проте виявилось, що такі сполуки мають низькі оптоелектричні властивості для використання в якості сонячних елементів (занадто широка заборонена зона) [9]. Дотримуючись вказаної ідеології, найбільш перспективними змінами у кристалічній структурі перовскітних сполук виглядають гетеровалентне заміщення двох іонів  $Pb^{2+}$  на один  $M^{4+}$  ( $2Pb^{2+} \rightarrow M^{4+}$ ),

що забезпечує незмінність загального числа валентних електронів. Як потенційні замітники  $Pb^{2+}$  у сполуках запропоновано галогенвмісні подвійні вакантно-упорядковані перовскітні структури типу  $A_2V\Box X_6$  (де  $\Box$  – вакансія) [10-13].

На даному етапі неорганічного матеріалознавства значна увага приділяється одержанню нових композитних матеріалів на основі твердих розчинів, так як в межах області гомогенності спостерігається неперервна зміна фізико-хімічних та електрофізичних властивостей. Дослідження взаємної системи  $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$  є необхідним етапом у дослідженні системи з подвійним катіон-катіонним та аніон-аніонним заміщенням на основі сполук типу  $A_2BX_6$ .

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась у відповідності до наукової тематики кафедри неорганічної хімії: «Розробка фізико-хімічних основ синтезу, одержання та дослідження властивостей монокристалів тернарних та більш складних халькогенідних, галогенідних та галогенхалькогенідних сполук як перспективних матеріалів для електронної техніки».

**Мета й задачі дослідження.** Метою дипломної роботи було провести порівняльну характеристику процесів фазоутворення, кристалічної структури та оптоелектричних властивостей перовскітних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

**Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:**

- Провести аналіз літературних даних щодо характеру фізико-хімічної взаємодії у подвійних  $K(Rb)-Br(I)$ ,  $Te-Br(I)$  та квазібінарних системах  $K(Rb)Br(I)-TeBr_4(I_4)$ .
- Проаналізувати термодинамічну стійкість сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  та можливості формування твердих розчинів на їх основі.
- Провести аналіз характеру фізико-хімічної взаємодії у взаємній системі системи  $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$ .

- Вивчити кристалохімічні особливості тернарних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ , проаналізувати зміну характеру типу хімічних зв'язків при подвійному катіон-катіонному  $K \rightarrow Rb$  та аніон-аніонному  $Br \rightarrow I$  заміщеннях.
- Виростити монокристали сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  та вивчити їх експериментальні оптичні властивості.
- На основі проведених *ab initio* квантово-хімічних розрахунків методом DFT (теорії густини станів) вивчити зонну структуру та встановити основні оптоелектричні характеристики сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

**Об'єкт дослідження.** Сполуки  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

**Предмет дослідження.** Кристалічна будова, оптоелектричні властивості сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

**Методи дослідження.** Для кристалохімічного аналізу, встановлення кристалічних параметрів та побудови схеми утворення зв'язків використані сучасні програмні комплекси *Diamond*, *Vesta-3*, метод спрямованої кристалізації з розплаву для росту монокристалів, зняття спектрів пропускання для вивчення оптичних властивостей, для визначення зонної будови – квантово-хімічні розрахунки на основі теорії функціоналу густини станів (*DFT*) з використанням програмного комплексу *Quantum Espresso*.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вивчено кристалохімічні особливості кристалічної будови сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  та проаналізовано її зміну при одночасних замінах катіонів  $K \rightarrow Rb$  та аніонів  $Br \rightarrow I$ . Вперше з використанням програмного комплексу *Quantum Espresso* квантово-хімічними методами вивчено електронну будову сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ . На основі одержаних даних надано рекомендації щодо можливих шляхів покращення оптичних властивостей, що розширить межі практичного використання.

**Практичне значення одержаних результатів.** Наведені в роботі результати щодо вивчення кристалічної будови  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ , зонної структури можуть бути використані для прогнозування напрямку покращення оптичних та

термоелектричних властивостей споріднених халькогенідних матеріалів і як довідковий матеріал для фахівців у галузі матеріалознавства.

**Особистий внесок магістра.** Постановка задач дослідження виконувалась при безпосередній участі дипломанта з науковим керівником. Пошук та аналіз літературних даних проведені Дербаль Е.М. самостійно. Аналіз кристалохімічних даних щодо кристалічної будови аргентум(I) селеніду проведено спільно з к.х.н., доц. Погодіним А.І. Квантово-хімічні розрахунки з використанням пакету Quantum Espresso здійснено Дербаль Е.М. самостійно. Узагальнення одержаних результатів, їх інтерпретація реалізовані дипломантом самостійно за вказівкою наукового керівника д.х.н., професора Барчія І.Є.

**Апробація результатів роботи.** Матеріали дипломної роботи пройшли апробацію на щорічній науковій конференції студентів навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ».

Дербаль Е.М., Стерчо О.О., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Зубака О.В. Порівняльна характеристика кристалічної структури та оптоелектричних властивостей перовскітних сполук  $K_2TeVr_6$  та  $Rb_2TeI_6$ . *Тези доповідей наукової конференції студентів навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ» Ужгород. 26 травня 2022 р. С.11-13.*

Дербаль Е.М., Барчій І.Є., Зубака О.В., Погодін А.І., Гаврильцо Г.Ю., Росоха І.В. Вивчення оптичних властивостей сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeVr_6$ . *Тези доповідей наукової конференції студентів навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ» Ужгород. 10 травня 2024 р.*

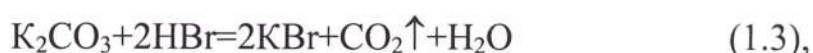
**Структура та обсяг роботи.** Дипломна робота магістра складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку літературних посилань (51 джерело). Загальний об'єм роботи складає 47 сторінок, містить 9 таблиць, 25 рисунків, 1 додаток.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.2. Подвійні системи K(Rb,Te)–Br(I)

**Бромід калію.** Система K–Br характеризується утворенням одної проміжної бінарної сполуки KBr. Авторами [14] методами термічного, мікроструктурного і тензометричного аналізів досліджено систему K–Br у концентраційному інтервалі 0–50 ат. %Br. Показано, що вона характеризується розшаруванням у рідкій фазі в інтервалі концентрацій 30-81 мол.%KBr. Монотектичний нонваріантний процес відбувається при 981 К. Калій бромід плавиться конгруентно при 1021 К, температура кипіння складає 1653 К [15,16]. KBr – безбарвна кристалічна речовина густиною 2,75 г/см<sup>3</sup>, кристалізується у кубічній сингонії, просторова група Fm-3m, структурний тип NaCl, з параметрами елементарної комірки a=0,6585 нм [15-16]. Для одержання KBr, у більшості випадків, використовуються обмінні реакції або реакції нейтралізації.

Бромід калію одержують обробкою гідроксиду калію, або карбонату бромистоводневою кислотою, а також взаємодією суміші бромиду і водного розчину калій оксалату при нагріванні в потоці азоту [17]:

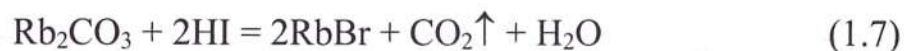


Також калій бромід одержують окисно-відновною реакцією між бромом і гарячим розчином калій гідроксиду з наступним нагріванням продуктів реакції у присутності мілко подрібненого дерев'яного вугілля:



**Йодид рубідію** – безбарвна кубічна кристалічна речовина. d=3,55 г/см<sup>3</sup>, n=1,6474. T<sub>пл.</sub>=929 К, T<sub>кип.</sub>=1600 К. Добре розчиняється у воді, етанолі, ацетоні й рідкому аміаку; малорозчинний у нітробензолі [18,19].

Рубідій йодистий має вигляд блискучих негігроскопічних кубічних кристалів. Одержують дану речовину при взаємодії карбонату рубідію з йодистоводневою кислотою або сульфату рубідію з йодидом барію [17,18]:



Кристалізується дана сполука в СТ NaCl з параметром ґратки  $a=0,7342$  нм [15].

**Бромід телуру(IV).** Згідно літературних даних [17,20-22] у системі Te–Br утворюються дві сполуки  $\text{TeBr}_4$  та  $\text{TeBr}_2$ . Сполука  $\text{TeBr}_4$  плавиться конгруентно при 661 К,  $\text{TeBr}_2$  утворюється по перитектичній реакції при 500 К. Лінії ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації бромідів телуру перетинаються у евтектичній точці при 471 К (51 мол.%Br).

$\text{TeBr}_4$  – кристалічна речовина оранжевого або жовтого кольору, густиною  $4,31$  г/см<sup>3</sup>, кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр. C2/c або Cc з параметрами елементарної комірки:  $a=1,79$ ;  $b=1,09$ ;  $c=1,59$  нм,  $\beta=116^{\circ}30'$  [23,24]. Температура плавлення дорівнює 653 К, температура кипіння 687-700 К [20]. Одержують бромід телуру(IV) обробкою Телуру надлишком броду [17]:



Надлишок броду відділяють дистиляцією, або випаровуванням в потоці сухого повітря, або  $\text{CO}_2$ .

Водні розчини тетраброміду телуру можна одержати окисленням суспензії телуру сумішшю HBr і  $\text{HNO}_3$ , або – розчиненням діоксиду телуру в HBr. При добавленні  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,71$ г/см<sup>3</sup>) осаджується  $\text{TeBr}_4$  [17]:

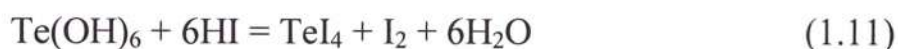


**Йодид телуру(IV).** Діаграма стану системи Te–I досліджена рядом авторів [25,26]. При уточненні діаграми стану системи Te– $\text{TeI}_4$  [27] встановлено, що у системі Te – I утворюються дві стійкі сполуки –  $\alpha\text{-TeI}$ , що плавиться інконгруентно при 458 К, і  $\text{TeI}_4$ , що плавиться конгруентно при 553 К. Крім того, відмічено існування метастабільних фаз:  $\text{Te}_2\text{I}$  і  $\beta\text{-TeI}$ , які при нагріванні

утворюють відповідно більш стабільні фази:  $\alpha$ -TeI та TeI<sub>4</sub> (утворюють евтектику між собою з температурою плавлення 451 К, орієнтовний склад  $\approx$  57 ат.% I). Евтектика між TeI<sub>4</sub> і йодом має координати: 5 ат.% I, 379 К.

Тетрайодид телуру – це летка кристалічна речовина, темно-сірого кольору, що плавиться при температурі 553 К з виділенням йоду [20]. У воді TeI<sub>4</sub> гідролізує (повільно на холоді, швидше при нагріванні), у процесі гідролізу утворюються TeO<sub>2</sub> і HI. Погано розчиняється в ацетоні та етиловому спирті, добре розчиняється в йодоводневій кислоті з утворенням H[TeI<sub>5</sub>]. Розчини TeI<sub>4</sub> у водній HI містять іони гексайодотелурату (IV) [TeI<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Одержують йодид телуру (IV) сплавлення телуру із надлишком йоду, який потім екстрагується із розплаву при повільному охолодженні, а також згідно наступної реакції [17,26]:



Для цього при кімнатній температурі змішують висококонцентровані розчини H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> з невеликим надлишком йодоводневої кислоти. Внаслідок реакції миттєво випадає сірий осад TeI<sub>4</sub>, який потім відфільтровують на скляному фільтрі і віджимають від надлишку йодоводневої кислоти на глиняних тарілочках.

У роботах [28-30] повідомляється про існування декількох поліморфних модифікацій TeI<sub>4</sub>. Надійні структурні дані одержано для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\varepsilon$ -модифікацій.

$\alpha$ -TeI<sub>4</sub>: ПГ - Pnma, ромбічна сингонія, a=13,635(5), b=16,798(5), c=14,624(5) Å, V=3349,5 Å<sup>3</sup>, Z=16 [28].

$\beta$ -TeI<sub>4</sub>: ПГ - Pn2<sub>1</sub>m, ромбічна сингонія, a=6,888(2), b=14,539(3), c=16,753(4) Å, V=1677,7 Å<sup>3</sup>, Z=8 [29].

$\gamma$ -TeI<sub>4</sub>: ПГ - P2<sub>1</sub>/c, моноклінна сингонія, a=11,199(4), b=13,599(4), c=22,158(6) Å,  $\beta$ =98,1(0)°, V=3340,9 Å<sup>3</sup>, Z=16 [29].

$\varepsilon$ -TeI<sub>4</sub>: ПГ - I4<sub>1</sub>/amd, тетрагональна сингонія, a=16,875(6), b=16,875(6), c=11,829(5) Å, V=3368,5 Å<sup>3</sup>, Z=16 [29,30].

## 1.2. Квазібінарні системи K(Rb)Br(I)–TeBr(I)

Аналіз фізико-хімічної взаємодії показав, що у квазіподвійних системах K(Rb)Br(I)–TeBr(I) утворюються проміжні  $\gamma$ -фази на основі тернарних сполук типу  $K(Rb)_2TeBr_6(I_6)$  з конгруентним характером плавлення [17,31]. Гілки первинних кристалізацій, а саме  $\alpha$ -кристалів на основі бінарних сполук K(Rb)Br(I),  $\beta$ -кристалів на основі  $TeBr_4(I_4)$  і  $\gamma$ -кристалів на основі проміжних тернарних сполук перетинаються у двох евтектичних точках  $e_1$  та  $e_2$  в яких відбуваються нонваріантні рівноважні процеси  $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$  ( $e_1$ ) та  $L \leftrightarrow \gamma + \beta$  ( $e_2$ ). Ширина областей гомогенності  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз при температурах евтектичних перетворень не перевищує 5–8 мол.%. Із пониженням температури спостерігається їх незначне звуження (при температурах гомогенізую чого відпалу вони становлять до 2–5 мол.%). Склад проміжних сполук, їх характер та температури плавлення, координати нонваріантних процесів наведено в таблиці 1.1

Таблиця 1.1. Характеристика фазових рівноваг у квазіподвійних системах K(Rb)Br(I)–TeBr(I)

Система	Наявність проміжних сполук (склад, $T_{пл}$ , К)	Нонваріантний процес	Координата процесу мол.% $TeC^{VII}_4$ (Т,К)
KBr–TeBr <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub> (918 К)	евтектичний ( $e_1$ ): $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ евтектичний ( $e_2$ ): $L \leftrightarrow \gamma + \beta$	( $e_1$ ): 20 (853 К) ( $e_2$ ): 80 (623 К)
RbBr–TeBr <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub> (926 К)	евтектичний ( $e_1$ ): $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ евтектичний ( $e_2$ ): $L \leftrightarrow \gamma + \beta$	( $e_1$ ): 15 (758 К) ( $e_2$ ): 70 (610 К)
KI–TeI <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> TeI <sub>6</sub> (686 К) поліморфізм $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ (548 К)	евтектичний ( $e_1$ ): $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ евтектичний ( $e_2$ ): $L \leftrightarrow \gamma + \beta$ перитектоїдний ( $p_1$ ): $\alpha + \gamma' \leftrightarrow \gamma$	( $e_1$ ): 15 (637) ( $e_2$ ): 90 (497 К) ( $p_1$ ): 22 (548 К)
RbI–TeI <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> TeI <sub>6</sub> (764 К)	евтектичний ( $e_1$ ): $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ евтектичний ( $e_2$ ): $L \leftrightarrow \gamma + \beta$	( $e_1$ ): 24 (726 К) ( $e_2$ ): 70 (533 К)

### 1.3. Взаємодія в системах за участю сполук типу $K_2(Rb_2)TeBr_6(I_6)$

У системах  $K(Rb)Br(I)-TeBr(I)$  утворюються тернарні сполуки  $K_2(Rb_2)TeBr_6(I_6)$ , які плавляться конгруентно. Досліджено бінарні системи на основі сполук типу  $A_2BX_6$  ( $A - K, Rb, X - Br, I$ ) з катіонно-катіонними або аніонно-аніонними заміщеннями [17]. Системи  $K_2TeBr_6-Rb_2TeBr_6$  і  $Rb_2TeBr_6-Rb_2TeI_6$  характеризуються евтектичною взаємодією, система  $K_2TeI_6-Rb_2TeI_6$  відноситься до перитектичного типу, у  $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$  при високих температурах відбувається евтектичний процес утворення безмежного, при низькій температурі.

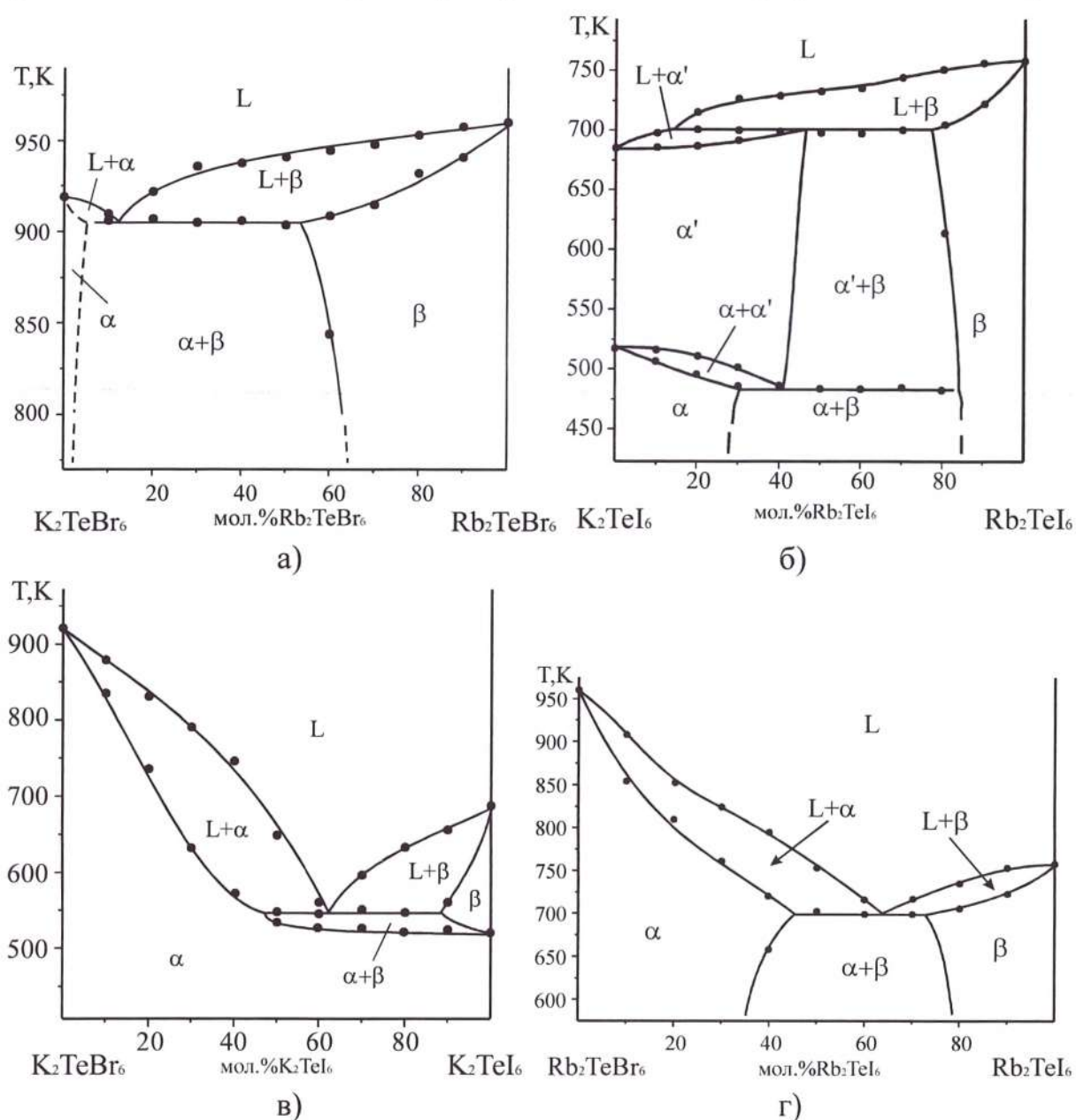


Рис.1.1. Діаграми стану систем а)  $K_2TeBr_6-Rb_2TeBr_6$ , б)  $K_2TeI_6-Rb_2TeI_6$ , в)  $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$ , г)  $Rb_2TeBr_6-Rb_2TeI_6$  [42]

## **РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

### **2.1. Техніка безпеки при роботі з отруйними речовинами**

У процесі виконання робіт з отруйними речовинами слід дотримуватись правил техніки безпеки:

- Роботи виконувати при ввімкнутій проточно-витяжній вентиляції.
- Роботи з отруйними речовинами повинні проводитись у гумових рукавичках.
- Ампули з речовинами розгерметизовуються під тягою у витяжних шафах.
- В лабораторії, де проводиться роботи по наважці сплавів забороняється зберігати і вживати харчові продукти.
- До робіт на установках синтезу допускаються особи, що вивчили правила техніки безпеки.
- Усі операції із запаяними ампулами належить виконувати тільки у спецодязі з використанням захисної маски або захисних окулярів.

### **2.2. Методи аналізу кристалічної будови речовин**

Одним із основних методів дослідження матеріалів є рентгенівський фазовий аналіз [32], який базується на використанні моно- та полікристалічних зразків та монохроматичного випромінювання. Рентгенівський дифракційний метод порошку дозволяє встановити якісний та кількісний фазовий склад матеріалу, визначити кристалічну структуру індивідуальних фаз. Для обробки експериментальних даних рентгенівських методів використовується широкий набір програмного забезпечення.

Програма «Powder Cell» [33] працює в середовищі Windows і використовується для візуалізації й аналізу кристалічної структури сполук та виводу теоретичних порошкових дифрактограм. Основним компонентом цієї програми є одночасне представлення елементарної комірки та розрахованої

порошкової структури. Це дозволяє маніпулювати кристалічною структурою шляхом переміщення вибраних атомів асиметричної одиниці. Отриману порошкову структуру можна безпосередньо порівняти з експериментальними даними, щоб отримати надійні вихідні значення для подальших обчислень у програмах уточнення.

Для аналізу кристалічних структур сполук широко використовується програма «Diamond», яка має цілий набір можливостей не лише для побудови елементарної комірки, її розгляду в просторі та аналізу міжатомних віддалей (програма «Powder Cell»), але й для побудови координаційних многогранників атомів, аналізу їхньої укладки, пошарового розгляду будови структур тощо [34]. Особлива увага приділена різним форматам вводу даних, що робить її сумісною з рядом структурних баз даних та з пакетом програм для визначення та уточнення кристалічної структури SHELX. Особливістю роботи програми «Diamond» є те, що вона може працювати не лише із даними про кристалічну структуру, які вводять безпосередньо в програму, але й з файлами деяких кристалографічних баз даних та програм, за допомогою яких визначається кристалічна структура.

Також для візуалізації кристалічної комірки сполук використовується програма VESTA 3.5.4 [35]. Програмний пакет VESTA це система тривимірної візуалізації для кристалографічних досліджень та електронних розрахунків, який реалізує додаткові функції: малювання зовнішньої морфології кристалів; накладання кількох структурних моделей, як моношарів, так об'ємних даних у просторі суперструктур (надструктур); розрахунок електронної та ядерної густини за структурними параметрами; візуалізація ізоповерхонь з кількома рівнями; визначення найкращої площини для обраних атомів; покращення продуктивності під час візуалізації ізоповерхонь і обчислення зрізів.

### 2.3. Вирощування монокристалів

Методи і умови вирощування монокристалів досліджуваних сполук вибиралися із врахуванням їх фізико-хімічних властивостей та умов кристалізації.

В основі вибору методу та хіміко-технологічних умов одержання монокристалів лежав аналіз фазових діаграм стану квазіподвійних систем, мікродіаграм у межах існування тернарних галогенхалькогенідних сполук, їх термічної стійкості у розплаві.

Враховуючи характер та температури плавлення сполук, що досліджуються, для вирощування монокристалів було використано метод спрямованої кристалізації розплаву за Бріджменом [36,37]. Ростова піч складалася з двох незалежних зон – верхньої “гарячої” та нижньої “холодної”, що дозволило змінювати осьовий температурний градієнт в необхідних межах та проводити відпал при найбільш сприятливих температурних умовах. Контроль та регулювання температури здійснювали за допомогою програмованого регулятора температури РИФ-101 з точністю до  $\pm 0,5$  К. Для переміщення фронту кристалізації використовували спеціальний механізм, який дозволяв змінювати швидкість в діапазоні від 0,05 до 1 мм/годину.

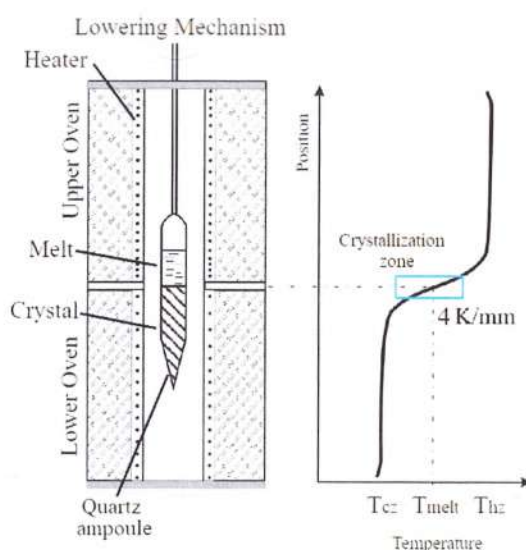


Рис.2.1. Схема установки для вирощування монокристалів

З метою зменшення впливу зовнішніх механічних чинників на ріст кристалів використовували переміщення двозонної електричної печі відносно нерухомих ростових контейнерів (кварцових ампул).

## 2.4. Мікроструктурний аналіз (МСА)

Вивчення мікроструктури поверхні твердо фазних зразків дає можливість встановити фазовий склад гетерогенних систем, її однорідність та якість підготовки до проведення електрофізичних та оптичних вимірювань.

Мікроструктурний аналіз (МСА) здійснювали за допомогою оптичного металографічного мікроскопа LomoMetam-R1. Даний мікроскоп дозволяє досліджувати внутрішню будову твердих тіл при збільшеннях у 5-1500 разів. Застосовується для визначення кількості фаз та типу мікроструктури. Перед проведенням аналізу виготовляли металографічний шліф із досліджуваної речовини: вирізали, шліфували і полірували таким чином, щоб не внести деформації в структуру внаслідок механічного впливу. Одержаний шліф досліджували під мікроскопом [38].

## 2.5. Вивчення оптичних властивостей

Спектр поглинання показує зміну поглинання зразка як функції довжини хвилі падаючого світла (рис.2.2) і вимірюється за допомогою спектрофотометра. Спектр поглинання вимірюється шляхом зміни довжини хвилі падаючого на зразок світла за допомогою монохроматора та запису інтенсивності світла, що потрапляє при цьому на детектор [39].

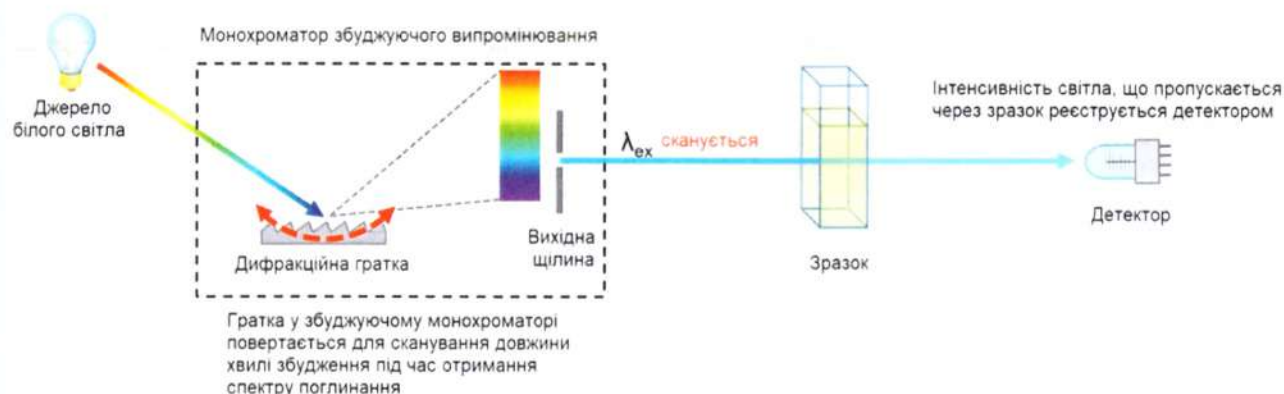


Рис.2.2. Схема вимірювання спектру поглинання у спектрофотометрі

Вимірювання спектрів оптичного пропускання монокристалів  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  проведено на тонких плоскопаралельних пластинах з використанням однопроменевого UV-Vis спектрофотометра UV-1700 у спектральному діапазоні 190-1100 нм. Розрахунок коефіцієнту поглинання  $\alpha$ , зі спектрів оптичного пропускання, проведено з використанням рівняння 1:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (2.1)$$

де  $\alpha$ -коефіцієнт поглинання,  $d$ -товщина зразка (см),  $T$ -значення оптичного пропускання при кожній довжині хвилі.

Також для встановлення значень ширини забороненої зони використовували метод Тауца [40]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

де  $h$ -постійна Планка,  $\nu$ -частота фотону,  $\alpha$ -коефіцієнт поглинання,  $E_g$  - ширина забороненої зони,  $A$  - константа пропорційності.

Слід зазначити, що коефіцієнт  $n$  (рівняння 2.2) залежить від природи оптичного переходу. Для прямозонних напівпровідників коефіцієнт  $n$  приймає значення  $1/2$  (дозволений оптичний перехід) та  $3/2$  (заборонений оптичний перехід), тоді як для непрямозонних напівпровідників його значення складає  $2$  (дозволений оптичний перехід) та  $3$  (заборонений оптичний перехід).

## 2.6. Квантово-хімічні розрахунки зонної структури

Теорія функціоналу густини (DFT) – це квантово-хімічний метод теоретичних обчислень, який використовується в хімії та фізиці для розрахунку електронної структури атомів, молекул і твердих тіл. Він є дуже популярним у обчислювальній фізиці твердого тіла та широко використовується з 1970-х років [41,42]. Однак лише в 1990-х роках удосконалення методу зробили його прийнятно точним для квантово-хімічних застосувань, що призвело до сплеску використання. Сильною стороною DFT є його сприятливе співвідношення

ціна/продуктивність порівняно з методами, заснованими на корельованих електронами хвильових функціях, такими як теорія збурень Меллера–Плессета або зв'язаний кластер. Таким чином, більші молекулярні системи можна вивчати з достатньою точністю, тим самим розширюючи передбачувану силу, притаманну теорії електронної структури. Як результат, DFT зараз є найбільш широко використовуваним методом електронної структури [43].

*Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури здійснювали з використанням програми Quantum Espresso (QE), який містить основні пакети для обчислень електронної структури в межах теорії функціоналу густини [44,45].

Quantum ESPRESSO – це провідний пакет із відкритим вихідним кодом для розрахунків електронної структури з перших принципів на основі теорії функціоналу густини (DFT – density functional theory), плоских хвиль (PWscf – Plane-Wave Self-Consistent Field) і псевдопотенціалів. QE може виконувати різні завдання, включаючи обчислення основного стану, структурну оптимізацію, молекулярну динаміку, поверхні потенційної енергії, електрохімію, властивості відповіді на спеціальні граничні умови, спектроскопічні властивості, квантовий транспорт тощо.

У Quantum ESPRESSO покращено точність DFT моделювання шляхом реалізації нелокально-адитивних функціоналів кінетичної енергії на основі сімейства функціоналів LMGP, адаптації нелокальних кореляційних функціоналів rVV10 і vdW-DF, впровадження «деорбіталізованих» мета-функцій GGA (SCAN-L) [46].

Для реалізації розрахунків використовували програму BURAI 1.3.2, яка є графічним інтерфейсом (GUI) Quantum Espresso для системи Windows. Загальний вигляд робочих вікон програми BURAI 1.3.2 представлені на рис.2.1.

Геометричну оптимізацію структур проводили на основі ітераційного методу самоузгодженого поля (SCF – Self-Consistent Field) [44], який базується на рішенні рівняння Шредінгера шляхом зведення багатоелектронної системи до одноелектронної у припущенні, що кожний електрон рухається в деякому усередненому самоузгодженому полі, що створюється всіма іншими електронами

системи, з використанням алгоритму Брюдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS). Даний ітераційний метод чисельної оптимізації використовується для знаходження локального максимуму/мінімуму нелінійного функціоналу без обмежень.

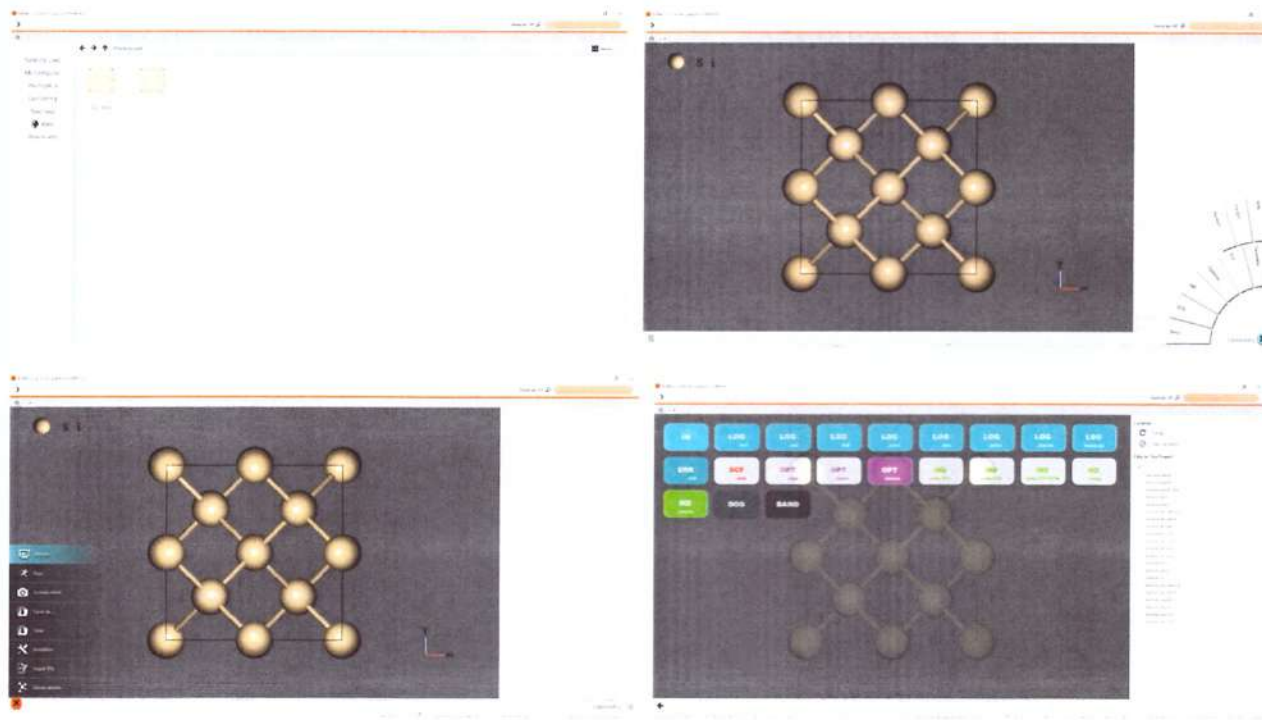


Рис.2.3. Загальний вигляд робочих вікон програми BURAI 1.3.2.

Параметри методу SCF: обмеження хвильової функції  $25 R_y$ , ліміт збіжності по енергії  $1.0 \times 10^{-6} R_y$ , заповнюваність – гаусове розмиття з шириною  $0.01 R_y$ , поріг збіжності іонної оптимізації  $1.0 \times 10^{-3} R_y$ . Параметри BFGS: критерій збіжності по енергії  $1.0 \times 10^{-4} R_y$ , сили  $1.0 \times 10^{-3} R_y/\text{Bohr}$ . Зонну структуру розраховували вздовж ліній, що з'єднують високі точки симетрії першої зони Бріллюена (БЗ) для орторомбічної сингонії.

## РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1. Аналіз взаємодії у системах на основі сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$

Аналіз фізико-хімічної взаємодії в квазібінарних системах на основі тернарних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  слід здійснювати на основі електронної будови атомів компонентів  $A^{I,III}$ ,  $Te$ ,  $C^{VII}$ , їх термодинамічної стабільності. При цьому необхідно враховувати відповідні розмірні фактори атомів та іонів. Електронні конфігурації атомів, розмірні фактори елементів наведено у таблиці 3.1. Виходячи із електронної будови атомів, можна зазначити, що  $K(Rb)$  у тернарних сполуках типу  $A^{I,III}_2TeC^{VII}_6$  завжди виступають у ролі катіонів,  $Br(I)$  – аніонів. Телур виступає в якості центрального аніоноутворюючого атома.

Таблиця 3.1. Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу досліджуваних сполук.

Атом	Електронна будова	Електронегативність, $\chi$	Радіуси іонів, Å [47]	Ковалентні октаедричні і тетраедричні радіуси, Å [47]
K	[Ar]4s <sup>1</sup>	0,4	(+1) 1.64 (КЧ XII)	2.24 (octahed)
Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>	0,4	(+1) 1.72 (КЧ XII)	2.56 (octahed)
Te	[Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	2,1	(+4) 0.97 (КЧ VI)	1.41 (tetrahed)
Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	3,0	(-1) 1.96 (КЧ VI)	1.22 (tetrahed)
I	[Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	2,8	(-1) 2.20 (КЧ VI)	1.40 (tetrahed)

Таблиця 3.2. Фізико-хімічні властивості сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  [17].

Сполука	$T_{пл.}, K$	$d, г/см^3$	$\Delta H_{пл.}, кДж/моль$	$\Delta S_{пл.}, Дж/моль \cdot K$	$\Delta E, eV$
$\alpha$ - $K_2TeI_6$	685	4,10	37	54	1,38
$Rb_2TeBr_6$	960	4,18	15	16	2,19

Дослідження кристалографічної стабільності матеріалів у структурі перовскіту в рамках ідеалізованої моделі твердої сфери базується на двох емпіричних величинах (правило Гольдшмідта) – толерантності ( $t$ ) і октаедричному ( $\mu$ ) факторах. Статистичний аналіз галогенідних сполук показує, що для утворення структури перовскіту  $ABX_3$  необхідні виконання умов  $0,86 < t < 1,0$  і  $\mu > 0,41$  [48]. Розрахунок емпіричних значень для сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  проводили згідно рівнянь:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \times (R_B + R_X)} \quad (3.1)$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (3.2)$$

де  $R_A, R_B, R_X$  – радіуси іонів  $K^+(Rb^+)$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Br^-(I^-)$ .

Для розрахунків  $R_A, R_B, R_X$  використовували іонні радіуси для кристалів за Шенноном і Прюїттом (табл.3.1) [47]. Проведені розрахунки (табл.3.3) показали на високу стійкість потрійних сполук і твердих розчинів на їх основі зі структурою перовскіту, особливо сполуки  $Rb_2TeBr_6$ .

Таблиця 3.3. Значення фактору толерантності ( $t$ ) та октаедричного фактору ( $\mu$ ) для сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

Сполука	$K_2TeI_6$	$Rb_2TeBr_6$
$t$ - фактор	0.8566	0.8881
$\mu$ - фактор	0.4409	0.4949

З метою визначення ймовірності утворення твердих розчинів Б.Воздвиженським запропоновано використання кількісних критеріїв можливості реалізації твердих розчинів [51]:

$$n_s \leq 1,1 \div 1,2 \quad \text{і} \quad 4n_t^2 + n_v^2 \leq 1,0 \quad (3.3)$$

де  $n_s$  – ентропійний фактор (відношення ентропій плавлення компонентів  $S_A/S_B$  при  $S_A > S_B$ );  $n_t$  – температурний фактор, що дорівнює  $1 - T_A/T_B$  (при  $T_A < T_B$ ) і  $1 - T_B/T_A$  (при  $T_A > T_B$ );  $n_v$  – об’ємний або розмірний фактор, що описується рівнянням  $[(d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2] + b$  (де  $d_A, d_B, V_A, V_B$  – відповідно розміри іонів, що заміщуються, та об’єми елементарних комірок компонентів взаємодії;  $b$  – поправка на різницю в їх валентностях).

Перший критерій ( $n_s$ ) характеризує ступінь однотипності хімічного зв’язку в компонентах, другий ( $4n_t^2 + n_v^2$ ) – близькість їх фізико-хімічних властивостей. У випадку утворення необмежених твердих розчинів виконується рівняння 3.3.

Розглянемо з даних позицій характер взаємодії між досліджуваними тернарними галогенідами на предмет утворення твердих розчинів.

Таблиця 3.4. Кількісні критерії можливості утворення твердих розчинів у квазібінарних системах на основі  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$

Система	$n_s$	$n_t$	$n_v$	$4n_t^2 + n_v^2$
$K_2TeI_6 - Rb_2TeBr_6$	3.3750	0.2865	-0.3973	0.8307

Результати розрахунків показали, що значення ентропійного фактору  $n_s$  ( $n_s \geq 1.1 \div 1.2$ ) заперечує можливість утворення необмежених рядів твердих розчинів, проте виконання умови  $4n_t^2 + n_v^2 \leq 1.0$  вказує на можливість формування у певному концентраційному інтервалі граничних твердих розчинів на основі тернарних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ . Однак під час прогнозування можливості утворення твердих розчинів ми можемо говорити лише про певну імовірність їх утворення. Відповіді на ці питання можна одержати лише експериментальним шляхом.

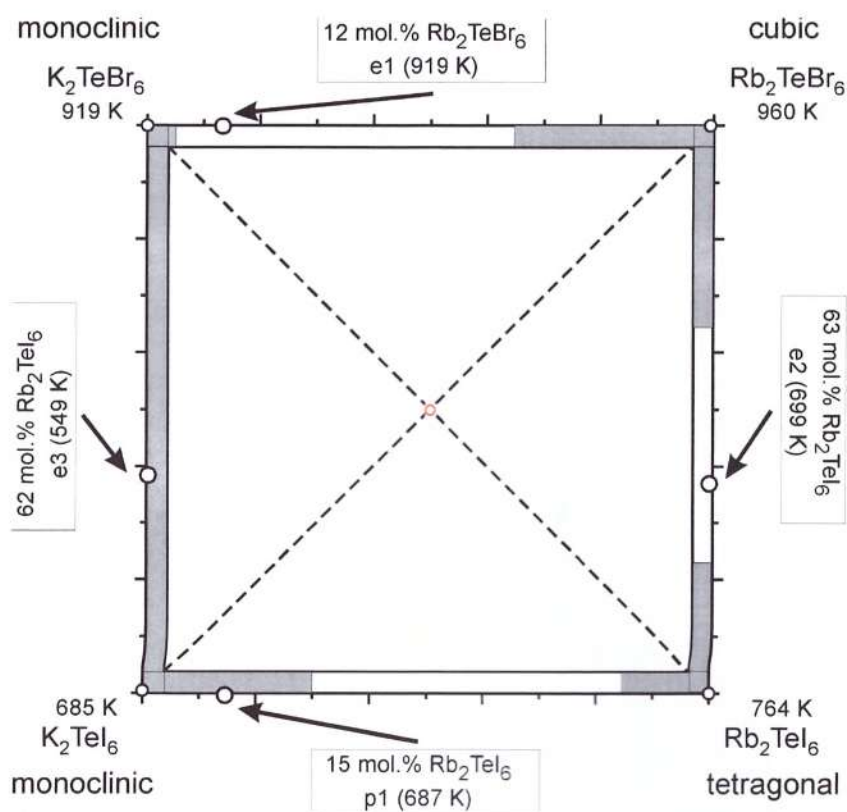


Рис.3.1. Характеристика взаємодії у взаємній системі  $\text{K}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{K}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$

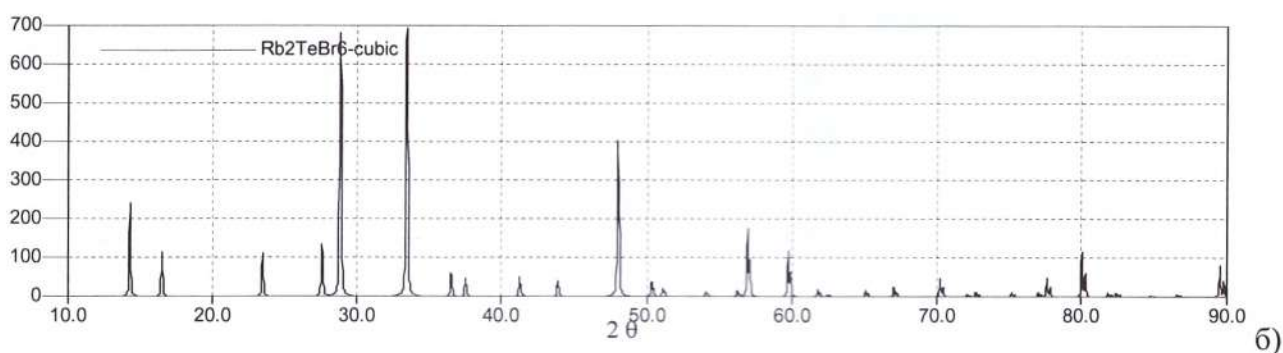
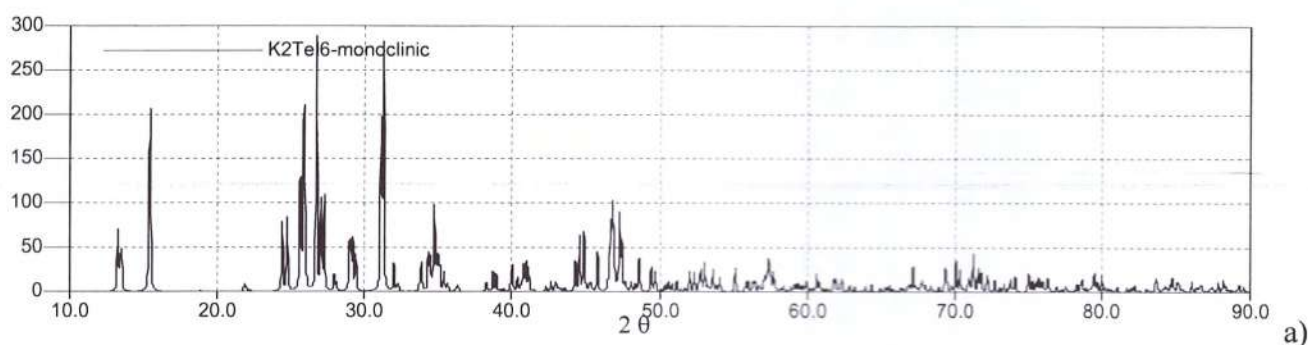
Для дослідження напрямку реакції обміну (визначення квазібінарного перерізу) у зворотній системі  $\text{K}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{K}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$  досліджено склад сплаву, який знаходиться на перетині двох можливих перерізів (рис.3.1). На дифрактограмі сплаву присутні групи рефлексів, які характеризуються наявністю  $\text{K}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{K}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$  моноклінною ( $\text{K}_2\text{TeBr}_6$ ) і тетрагональною ( $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$ ) фазами. Цей факт вказує на квазібінарність  $\text{K}_2\text{TeBr}_6\text{--Rb}_2\text{TeI}_6$  та напрям реакції обміну  $\text{K}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$ .

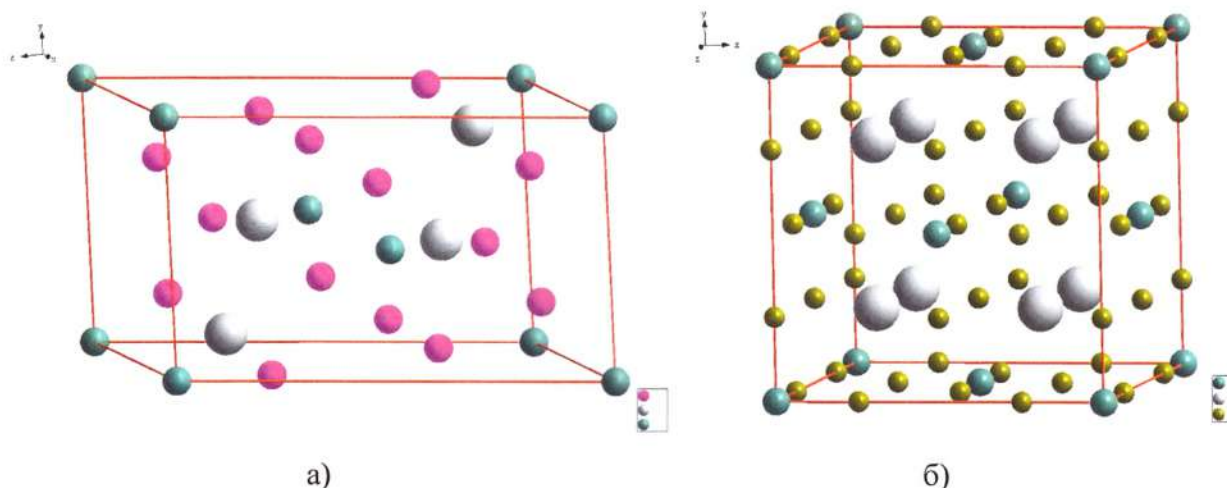
### 3.2. Кристалохімічний аналіз сполук $\text{K}_2\text{TeI}_6$ та $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

Кристалохімічні параметри тернарних сполук  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  представлені у таблиці 3.5, дифрактограми та будова елементарної комірки на рис.3.2-3.

Таблиця 3.5. Кристалохімічні параметри тернарних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

Сполука	Сингонія	Пр. гр.	Параметри комірки
$K_2TeI_6$ [49]	моноклінна	$P_12_1/C_1$	$a=7.985 \text{ \AA}$ , $b=8.171 \text{ \AA}$ , $c=13.928 \text{ \AA}$ , $\beta=124.5^\circ$ ; $V=748.93 \text{ \AA}^3$ , $d_{\text{рентг}}=4.29 \text{ г/см}^3$ , $Z=2$
$Rb_2TeBr_6$ [50]	кубічна	$Fm-3m$	$a=10.713$ , $V=1229.51 \text{ \AA}^3$ , $d_{\text{рентг}}=4.20 \text{ г/см}^3$ , $Z=4$
$Rb_2TeBr_6$ експер.	кубічна	$Fm-3m$	$a=10,66 \text{ \AA}$ ; $V=1212,2 \text{ \AA}^3$ , $d_{\text{рентг}}=4,26 \text{ г/см}^3$ , $Z=4$

Рис.3.2. Дифрактограми сполук  $K_2TeI_6$  (а) та  $Rb_2TeBr_6$  (б)

Рис.3.3. Будова елементарної комірки сполук  $K_2TeI_6$  (а) та  $Rb_2TeBr_6$  (б)Таблиця 3.6. Координати атомів у структурі сполук  $K_2TeI_6$  (а) та  $Rb_2TeBr_6$  (б)

Атом	Ступінь окиснення	Позиція	x/a	y/b	z/c	Заповнюваність позицій
$K_2TeI_6$ (моноклінна, $P121/C1$ , 14, $mP18$ )						
K1	+1	4e	0.27250	0.43000	0.25010	1
Te1	+4	2a	0	0	0	1
I1	-1	4e	0.17720	0.00260	0.25000	1
I2	-1	4e	0.33750	0.20290	0.04020	1
I3	-1	4e	0.23070	0.70140	0.03150	1
$Rb_2TeBr_6$ (кубічна, $Fm-3m$ , 225, $cF36$ )						
Te1	+4	4a	0	0	0	1
Rb1	+1	8c	0.25	0.25	0.25	1
Br1	-1	24e	0.2510(2)	0	0	1

Кристалохімічний аналіз показав, що сполука  $K_2TeI_6$  кристалізується у структурному типі  $K_2SnCl_6$  (ltm). Чотири координаційні октаедри аніонних груп  $[TeI_6]^{2-}$  розташовуються у вершинах скошеного паралелепіпеду, два знаходяться в середині на осі симетрії, між якими розташовані чотири катіони  $K^+$  (рис.3.4). Координаційні октаедри  $[TeI_6]^{2-}$  утворені шістьма іонами/атомами  $I^-$ , які оточують іони/атом  $Te^{4+}$  і розташовані у вершинах дещо спотворених (деформованих) тетрагональних біпірамід (рис.3.5). В аніоні  $[TeI_6]^{2-}$  зв'язки мають різну довжину

Te–I, яка коливається в межах 2.923-2.937 Å. Катіони  $K^+$  координують 12 зв'язками K–I навколо себе аніонні підгрупи (рис.3.6). Довжина зв'язків K–I коливається в межах 3.626-5.173 Å.

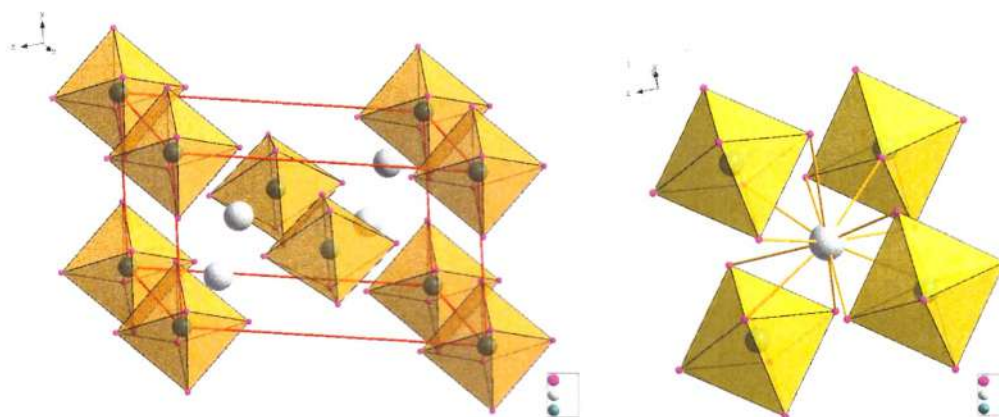


Рис.3.4. Укладання аніонних груп  $[TeI_6]^{2-}$  у будові сполуки  $K_2TeI_6$

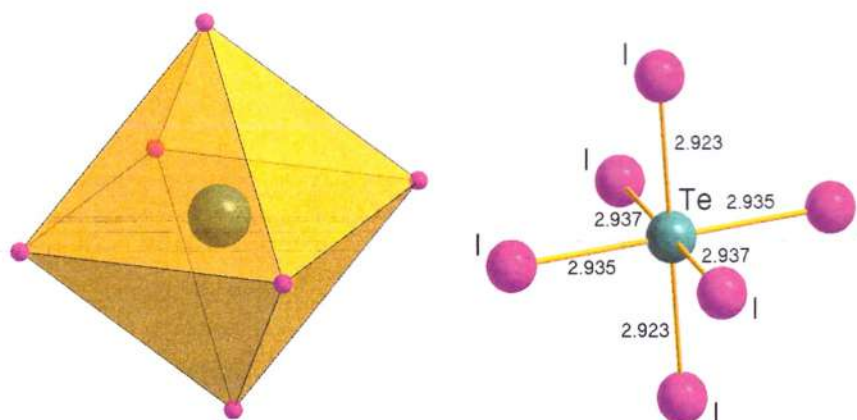


Рис.3.5. Перше координаційне оточення атомів Te та міжатомні відстані Te–I у кристалічній ґратці сполуки  $K_2TeI_6$

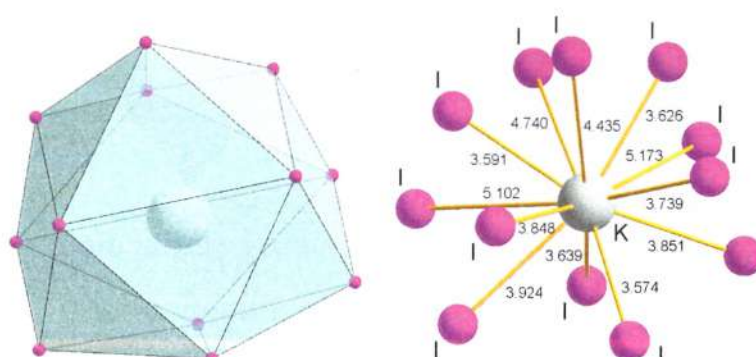


Рис.3.6. Перше координаційне оточення атомів K та міжатомні відстані K–I у кристалічній ґратці сполуки  $K_2TeI_6$

Сполука  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  кристалізується у структурному типі  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . У структурі сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  координаційні октаедри  $[\text{TeBr}_6]$  розташовуються у вершинах та центрах сторін великого куба, між ними розміщені іони/атоми  $\text{Rb}^+$  (рис. 3.7). Координаційні октаедри  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  утворені шістьма іонами/атомами  $\text{Br}^-$ , які оточують іони/атом  $\text{Te}^{4+}$  і розташовані у вершинах правильних тетрагональних біпірамід, довжина  $\text{Te}-\text{Br}$  становить  $2.689 \text{ \AA}$  (рис.3.8). Іони/атоми  $\text{Rb}^+$  статистично займають позиції  $8c$  (рис.3.9) та знаходяться у 12-координатній геометрії з 12 еквівалентними іонами/атомами  $\text{Br}_6$ . Всі зв'язки  $\text{Rb}-\text{Br}$  мають однакову довжину  $3.778 \text{ \AA}$ .

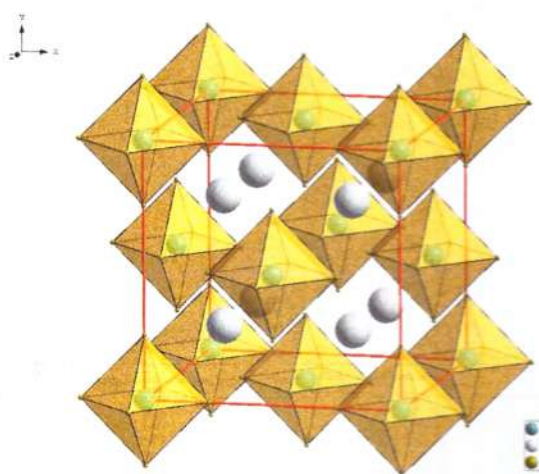


Рис.3.7. Укладання аніонних груп  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  у будові сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

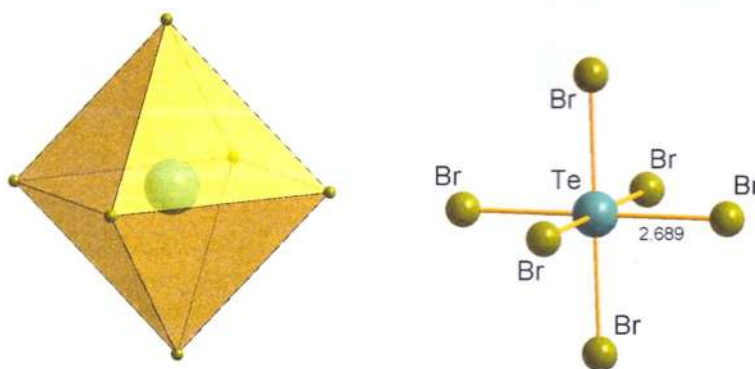


Рис.3.8. Перше координаційне оточення атомів  $\text{Te}$  та міжатомні відстані  $\text{Te}-\text{Br}$  у кристалічній ґратці сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

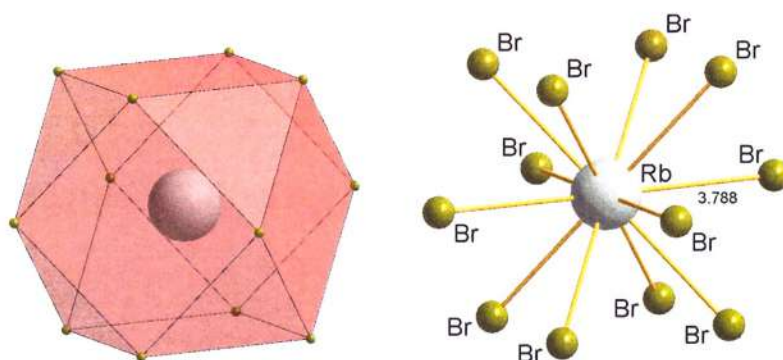


Рис.3.9. Перше координаційне оточення атомів Rb та міжатомні відстані Rb–Br у кристалічній ґратці сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

При зменшенні співвідношення іонних радіусів катіона до аніона від  $r(\text{Rb})/r(\text{Br})=0.75$  до  $r(\text{K})/r(\text{I})=0.60$  спостерігається перехід від кубічної до моноклінної структури (рис.3.10).

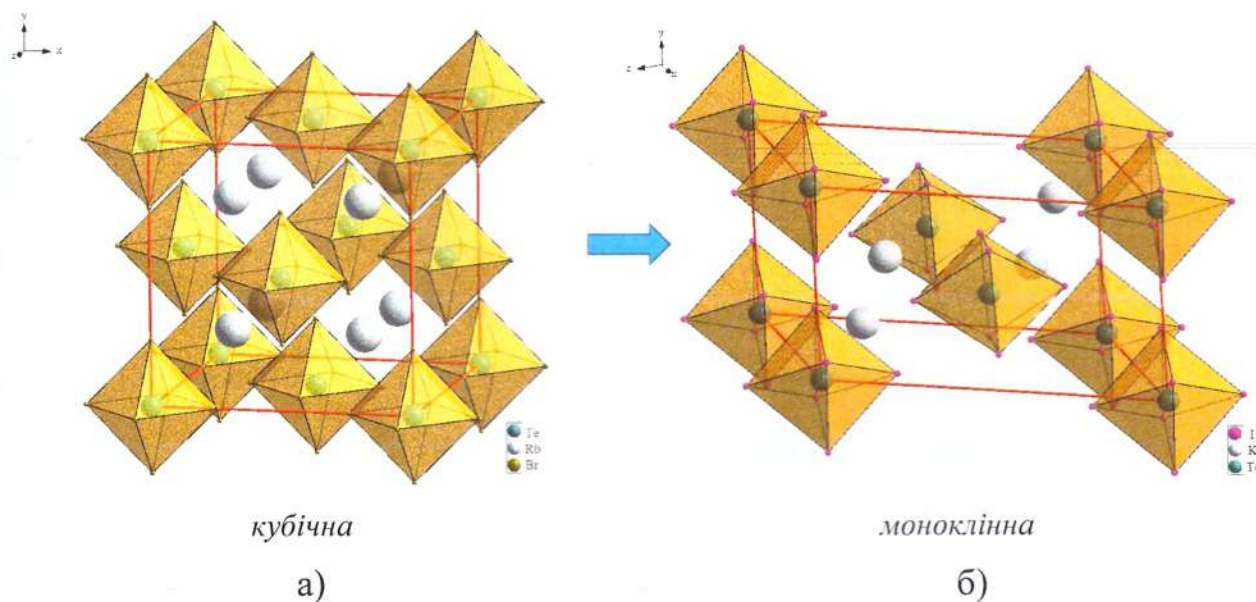


Рис.3.10. Перехід від кубічної  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  до моноклінної структури  $\text{K}_2\text{TeI}_6$

Для встановлення типу хімічного зв'язку в потрійних сполуках  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  значення експериментально встановлених міжатомних відстаней порівнювали із сумою ковалентних та іонних радіусів атомів елемента (табл. 3.7).

Таблиця 3.7. Міжатомні відстані (Å) у кристалічній структурі сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

Система зв'язків	$K_2TeI_6$ (екс)	$Rb_2TeBr_6$ (екс)	$\Sigma$ ков. (розр)	$\Sigma$ іон. (розр)	$S_i$
K – I	3.626-5.173	–	3.64	3.84	73
Rb – Br	–	3.788	3.78	3.68	77
Te – Br	–	2.689	2.63	2.93	32
Te – I	2.923–2.937	–	2.81	3.17	26
Br – Br		3.803	2.44	3.92	0
I – I	4.120–4.173		2.80	4.40	0

Примітк.  $S_i$  – ступінь іонності зв'язку в кристалах.

Аналіз міжатомних відстаней у сполуках  $K_2(Rb_2)TeBr_6(I_6)$  показав, що експериментальні значення відстаней  $K(Rb)–Br(I)$  дещо перевищують розраховані значення суми іонних радіусів відповідних атомів. Це вказує на те, що ці зв'язки мають іонну природу. При заміні  $K \rightarrow Rb$  відбувається зростання міжатомних відстаней  $K(Rb)–Br(I)$ , що свідчить про збільшення ступеня іонності хімічного зв'язку в цьому напрямку. Значення міжатомних відстаней  $Te–Br(I)$  дещо більші за суму ковалентних і менші за суму іонних радіусів атомів елемента, що вказує на ковалентну природу відповідних зв'язків. За рахунок зростання ковалентних радіусів при замінах  $Br \rightarrow I$  спостерігається збільшення міжатомних відстаней  $Te–Br(I)$  та зменшення ступеня іонності хімічних зв'язків. Перехід  $K \rightarrow Rb$  змінює значення міжатомних відстаней  $Te–Br(I)$  на незначну величину, що вказує на стабільність комплексного іону  $[TeBr_6(I_6)]^{2-}$ . Одержані результати вказують на те, що хімічний зв'язок у потрійних галогенідних сполуках  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  має змішаний тип хімічного зв'язку – ковалентно-іонний з переважанням іонної компоненти. Дані сполуки можна розглядати як «острівкові» іонні сполуки, де роль катіона відіграють елементи  $K(Rb)$ , роль аніонів – стабільний комплексний іон  $[TeBr_6(I_6)]^{2-}$ . Це підтверджується розподілом густини електронних хмар у

сполуках  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ , що наведено на Рис.3.11 (візуалізація з використанням програми Vesta-3 [35]).

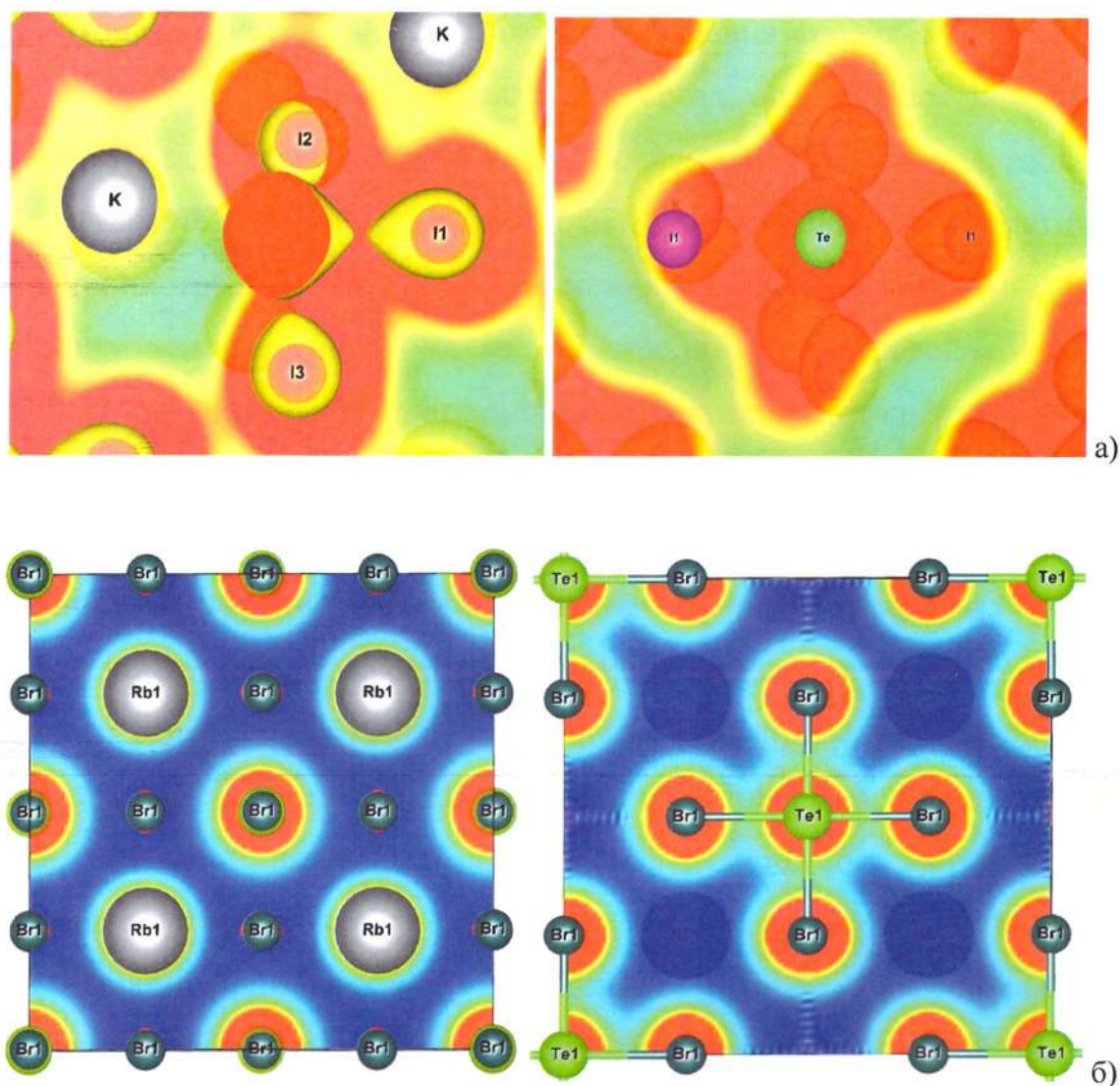


Рис.3.11. Ізоповхня електронної густини системи зв'язків  $K(Rb)-Br(I)$  та  $Te-Br(I)$  у сполуках  $K_2TeI_6$  (а) та  $Rb_2TeBr_6$  (б)

Збільшення іонності зв'язку  $K(Rb)-Br(I)$  при заміні  $K \rightarrow Rb$  у зовнішній сфері, завдяки транс-впливу у системах зв'язків  $K(Rb)-Te-Br(I)$ , призводить до незначного зростання ступеня ковалентності зв'язку у внутрішній сфері комплексного іону  $[TeX_6]^{2-}$ .

### 3.3. Технологія вирощування монокристалів сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$

Враховуючи конгруентний характер плавлення сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  вирощування монокристалів здійснювали методом спрямованої кристалізації із розплаву за Бріджменом. Ростова піч складалася з двох незалежних зон – верхньої “гарячої” та нижньої “холодної”, що дозволяло змінювати осьовий температурний градієнт у необхідних межах та проводити відпал у найбільш сприятливих температурних умовах. Контроль та регулювання температури здійснювали за допомогою програмованого регулятора температури РІФ-101 з точністю до  $\pm 0,5$  К.

Для вирощування монокристалів методом Бріджмена кварцову ампулу спеціальної конфігурації з вихідною шихтою поміщали у верхню “гарячу” зону ростової печі, де шихту розплавляли і гомогенізували протягом 2–3 діб. Потім здійснювали переміщення штоку з ампулою таким чином, щоб закристалізувати 2–4 мм розплаву в капілярній частині ростової ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом 3–5 діб (з метою одержання монокристалічного зародка) і починали процес нарощування монокристалу шляхом переміщення фронту кристалізації. Після завершення процесу кристалізації всього розплаву проводили відпал протягом 7–14 діб для усунення можливого виникнення неоднорідностей та приведення системи в рівноважний стан. Наступне охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю 20–30 К/год.

Технологічні умови синтезу монокристалів  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$

- Максимальна температура розплаву 737 К ( $K_2TeI_6$ ), 1013 К ( $Rb_2TeBr_6$ ) витримка при 72 години.
- Градієнт в зоні кристалізації 2–4 К/мм.
- Швидкість переміщення фронту кристалізації 0,3–0,5 мм/год.
- Температура гомогенізую його відпалу – 473 К.

- Витримка при температурі гомогенізуючого відпалу –120 годин.
- Охолодження в режимі виключеної печі.

Загальний вигляд монокристалів представлено на рис.3.12.

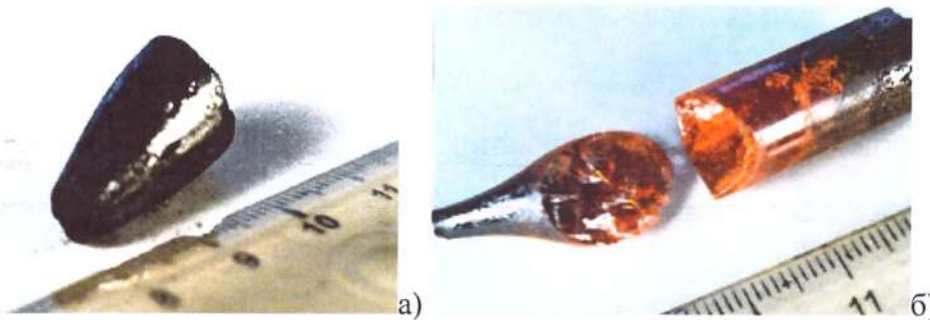


Рис.3.12. Вигляд монокристалів сполук  $K_2TeI_6$  (а) та  $Rb_2TeBr_6$  (б)

### 3.4. Вивчення спектрів пропускання сполук $K_2TeI_6$ та $Rb_2TeBr_6$

Основним параметром енергетичного спектра напівпровідників є ширина забороненої зони  $E_g$  – енергетична відстань між вершиною валентної зони (ВЗ) та дном зони провідності (ЗП). Для прямозонних напівпровідників (*direct type*) мінімум зони провідності і максимум валентної зони знаходяться в одній і тій же точці першої зони Бріллюена. Для непрямозонних напівпровідників (*indirect type*) абсолютний мінімум зони провідності і абсолютний максимум валентної зони розташовані в різних точках зони Бріллюена, оптичні міжзонні переходи супроводжуються значною зміною електронного квазі-імпульсу. Експериментальні дослідження оптичних спектрів в області поглинання дають інформацію щодо енергетичного спектру електронів поблизу країв зони провідності і забороненої зони.

На рис.3.13 представлені графічні залежності спектрів пропускання від довжини хвилі  $T = f(\lambda)$  сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ . На графіках присутні по два прямолінійних відрізки: перший, для малих довжин хвиль  $\lambda$  і великих значень  $E$ , характеризує міжзонні переходи (ВЗ→ЗП) електронів з випромінюванням іонів, другий, при великих  $\lambda$  і малих  $E$ , описує процеси поглинання фононів.

Перетин першого відрізка з віссю довжин хвилі  $\lambda$  дає значення  $E_g + E_{\text{phonon}}$  (для сполуки  $\text{K}_2\text{TeI}_6$   $\lambda = 679$  нм,  $E = 1.85$  еВ, для сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$   $\lambda = 563$  нм,  $E = 2.20$  еВ), перетин другого характеризує  $E_g - E_{\text{phonon}}$  (для сполуки  $\text{K}_2\text{TeI}_6$   $\lambda = 775$  нм,  $E = 1.61$  еВ, для сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$   $\lambda = 569$  нм,  $E = 2.18$  еВ). Довжина відрізка між точками перетину обох прямих з віссю довжини хвилі  $\lambda$  відповідає подвоєній енергії фононів, які взаємодіють з електроном  $2E_{\text{phonon}}$  (для сполуки  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  0.24 еВ, для сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  0.02 еВ). Середина цього відрізка відповідає енергії фононів, рівній ширині забороненої зони непрямозонного напівпровідника  $E_g$ . Експериментальні розрахунки показали, що для сполуки  $\text{K}_2\text{TeI}_6$   $E_g = 1.73$  еВ,  $E_{\text{phonon}} = 0.12$  еВ, для сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$   $E_g = 2.19$  еВ,  $E_{\text{phonon}} = 0.01$  еВ.

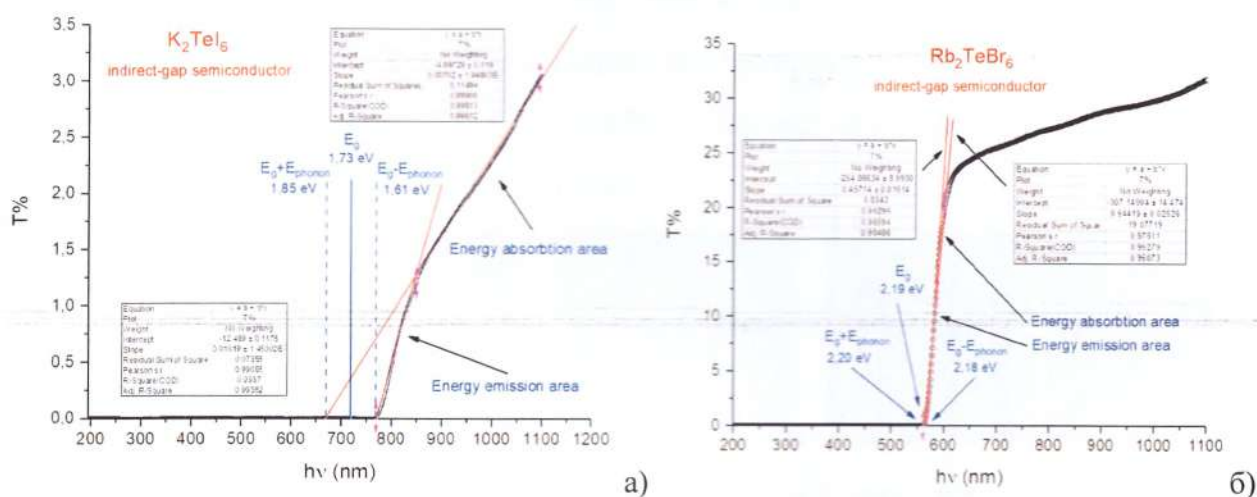


Рис.3.13. Спектри пропускання  $T = f(\lambda)$  сполук  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  (а) та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  (б)

У результаті порівняння енергетичного положення краю оптичного поглинання методом Тауца (рис.3.13) ( $(ahv)^{1/2} = f(hv)$ ,  $(ahv)^{1/3} = f(hv)$ ) встановлено, що для обох тернарних галогенідів  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  характерним є непрямі дозволені оптичні переходи. Це пов'язано з тим, що у випадку дозволеного оптичного переходу  $(ahv)^{1/2} = f(hv)$  енергетичне положення краю оптичного поглинання знаходиться у більш високоенергетичній області ніж у випадку забороненого оптичного переходу  $(ahv)^{1/3} = f(hv)$ . Таким чином значення ширини забороненої зони  $E_g$  складає 1.50 еВ для  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  та 2.12 еВ для  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ .

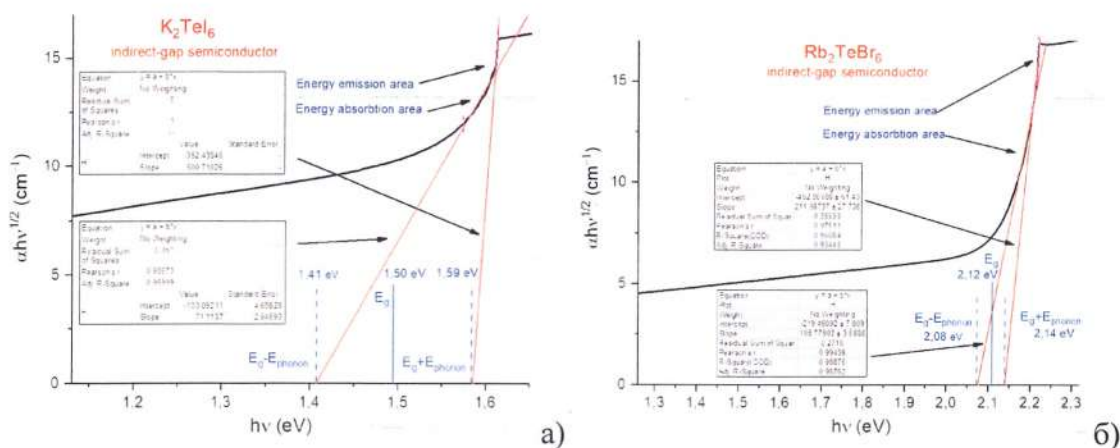


Рис.3.14. Спектри пропускання  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  сполук  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  (а) та  $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$  (б)

Незначні розбіжності у значеннях оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  для сполуки  $\text{K}_2\text{TeI}_6$ , визначених різними методами, можна пояснити сильною деградацією поверхні кристалу внаслідок процесів окиснення та гідролізу під час проведення експерименту. На рис.3.15 наведено мікрофотографії поверхонь кристалів сполук  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  (а) та  $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$  (б).

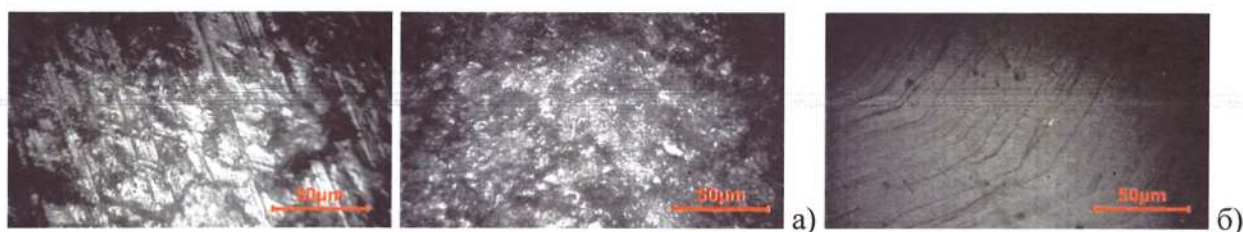
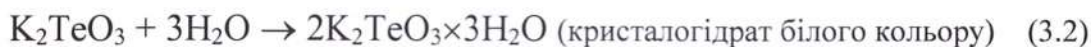


Рис.3.15. Мікроструктура поверхні кристалів сполук  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  до і після деградації (а) та  $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$  (б)

Схематично процес деградації поверхні кристалу  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  внаслідок процесів окиснення та гідролізу можна описати рівняннями:



### 3.5. Квантово-хімічні розрахунки зонної структури сполук $\text{K}_2\text{TeI}_6$ та $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

*Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури сполук  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeI}_6$  проводили DFT-методом (теорія функціоналу густини) з

використанням програмного пакету *Quantum Espresso*. Зонну структуру  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  розраховували вздовж ліній, які з'єднують точки високої симетрії (K-point) першої зони Бріллюена (БЗ) з використанням методу узагальненого градієнтного наближення (GGA) (рис.3.16).

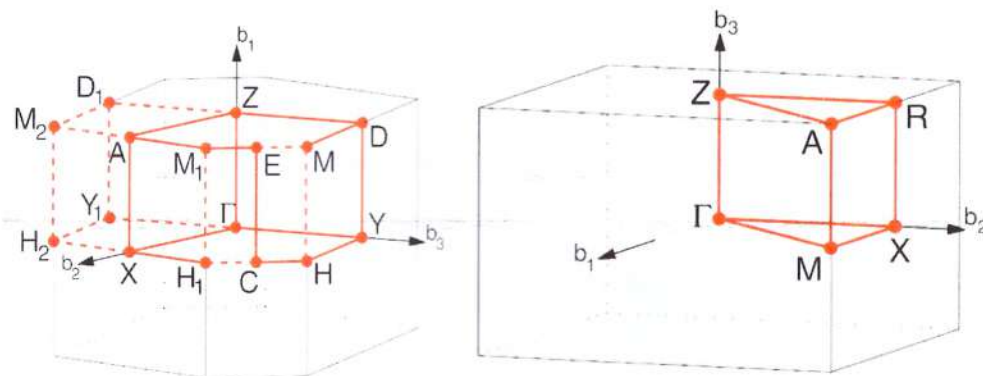


Рис. 3.16. Точки високої симетрії першої зони Бріллюена примітивної моноклінної MCL (а), примітивної кубічної CUB (б) ґраток [51]

Геометричну оптимізацію кристалічних структур сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  здійснювали із залученням ітераційного методу самоузгодженого поля (SCF) на основі алгоритму Брюдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS). За результатами теоретичних розрахунків зонної структури загальної густини станів (DOS) (рис.3.17, 3.19) визначені криві розподілу енергії електронних станів валентної зони (ВЗ) та зони провідності (ЗП), парціальний розподіл електронних станів (pdos) атомів окремих елементів (рис.3.18, 3.20). Результати DFT розрахунків (напівпровідниковий тип провідності, загальна енергія кристалічної комірки  $E_{кр}$ , енергія на атом  $E/атом$ , енергія Фермі  $E_{Фермі}$ , максимум валентної зони, мінімум зони провідності, оптична ширина забороненої зони  $E_g$  представлені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8. Характеристики електронної структури сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

Сполука	Тип провідності	$E_{кр}$ , Ry/eB	$E/атом$ , Ry/eB	$E_{Фермі}$ , eB	$BZ_{max}$ , eB	$ЗП_{min}$ , eB	$E_g$ , eB
$K_2TeI_6$	непрямозонний	-312.57 -4252.72	-17.37 -236.22	2.54	-1.07	0.68	1.75
$Rb_2TeBr_6$	непрямозонний	-295.51 -4020.66	-8.21 -111.69	3.13	-1.04	1.05	2.09

Для характеристики походження енергетичних рівнів розраховано загальну (рис.17, 3.19) та парціальну (рис.18, 3.20) густину станів атомів (DOS) сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ . Верх валентної зони утворена  $4p$  станами Бромю (або  $5p$  Йоду), а нижня частина зони провідності утворена  $5p$  станами Te і  $5s$  станами Br (або  $6s$  стани I). Оптична ширина забороненої зони утворюється переходами електронів  $Br(I) 4p(5p) \rightarrow Te 5p$ .

У сполуці  $K_2TeI_6$  стани  $4s$  калію розташовані при  $-12.1$  eВ,  $4p$  при  $-12.0$  eВ,  $-2.5$  eВ,  $5s$  при  $4.5$  eВ,  $4.9$  eВ,  $5p$  при  $5.3$  eВ,  $6.1$  eВ. Рівні  $5s$  телуру становлять  $-13.6$  eВ,  $-11.9$  eВ,  $-10.6$  eВ,  $5p$  при  $-4.5$  eВ,  $1.0$  eВ,  $1.5$  eВ,  $4d$  при  $5.85$  eВ. Рівні  $4p$  йоду  $-4.6$  eВ, серія піків  $-2.7 \div -1.3$  eВ,  $3d$   $5.85$  eВ.

У сполуці  $Rb_2TeBr_6$  стани  $5s$  рубідію розташовані при  $-26.6$  eВ,  $5p$  при  $-10.7$  eВ. Рівні атома Телуру становлять  $-15.1$  eВ ( $4s$ ),  $-11.3$  eВ ( $4s$ ),  $-11.2$  eВ ( $4p$ ),  $-5.2$  eВ ( $4p$ ), серія піків  $1.0 \div 1.7$  eВ ( $5p$ ),  $-13.7$  eВ ( $3d$ ),  $-3.2$  eВ ( $3d$ ), серія піків  $4.6 \div 6.1$  eВ ( $4d$ ) Рівні атому галогену Br  $4s$   $-15,1$  eВ,  $-13.9$  eВ, Br  $4p$   $-5.2$  eВ,  $-3.2$  eВ, серія піків  $-2.4 \div -1,1$  eВ,  $1,8$  eВ.

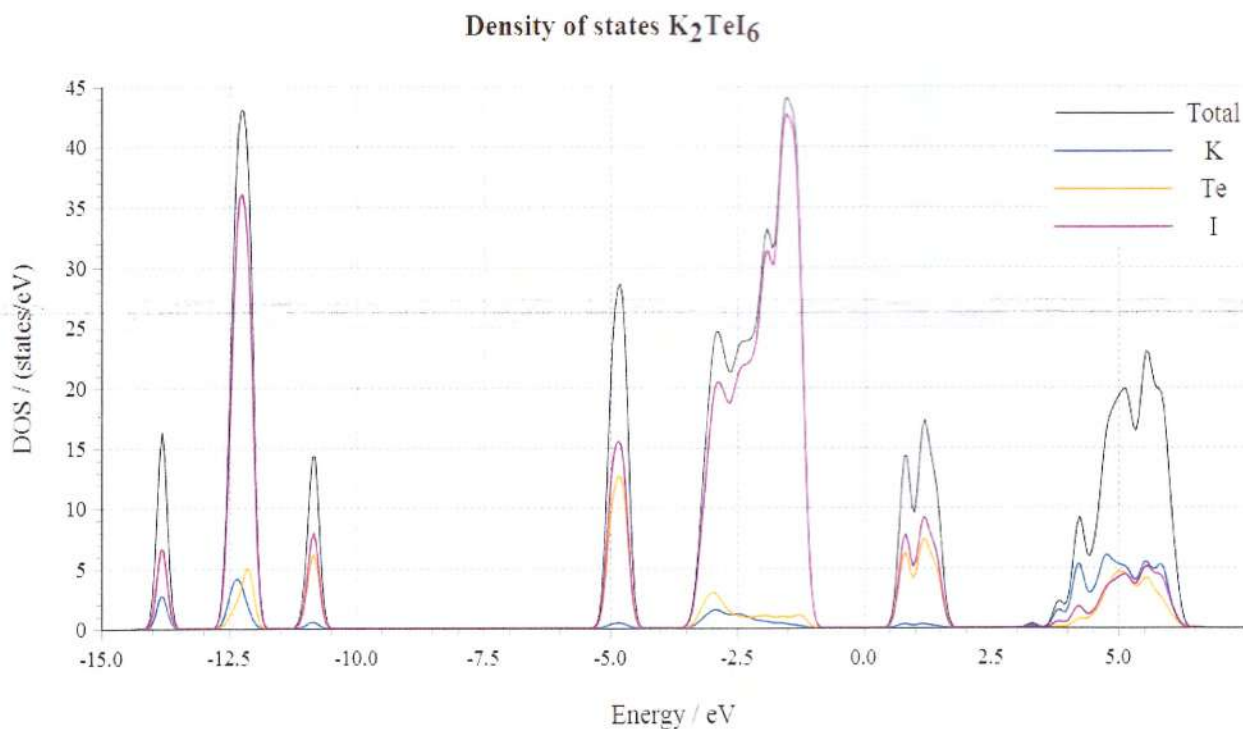


Рис. 3.17. Загальна та парціальна DOS сполуки  $K_2TeI_6$

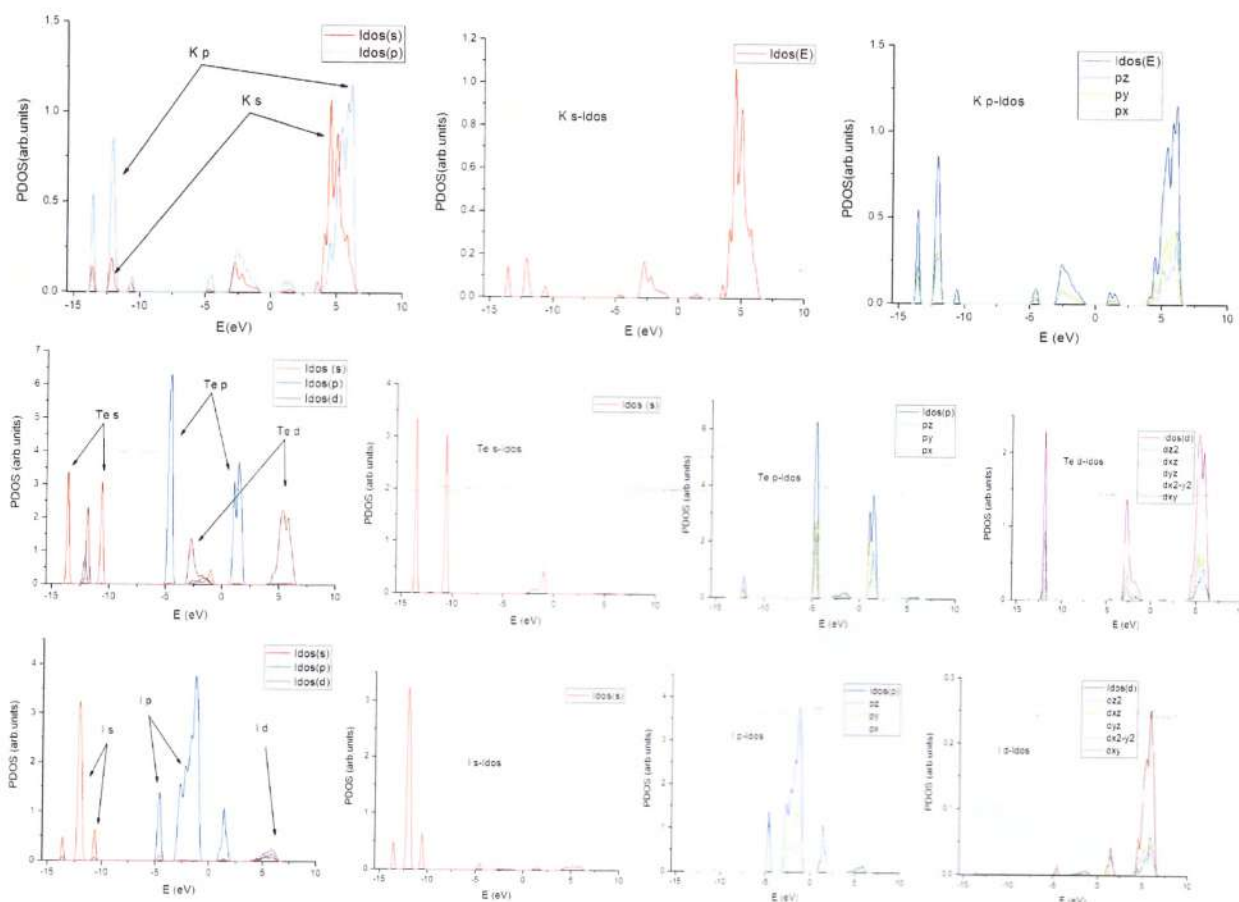


Рис. 3.18. Парціальна DOS елементів К, Те, І сполуки  $K_2TeI_6$

#### Density of states $Rb_2TeBr_6$

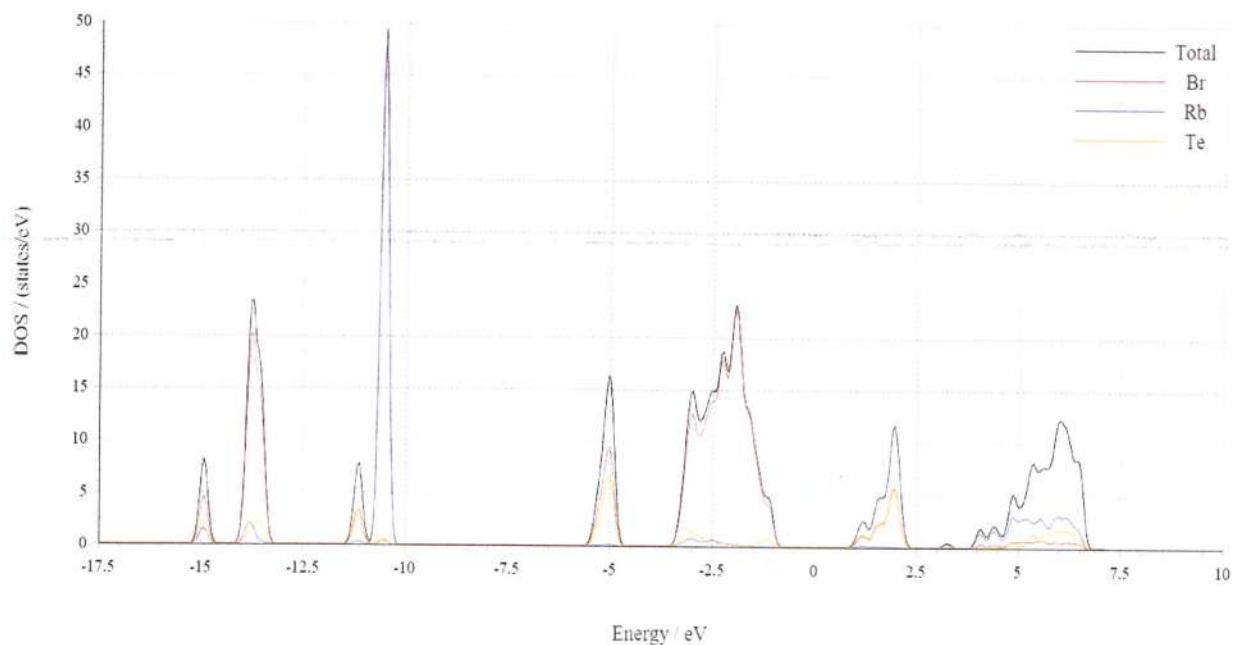


Рис. 3.19. Загальна та парціальна DOS сполуки  $Rb_2TeBr_6$

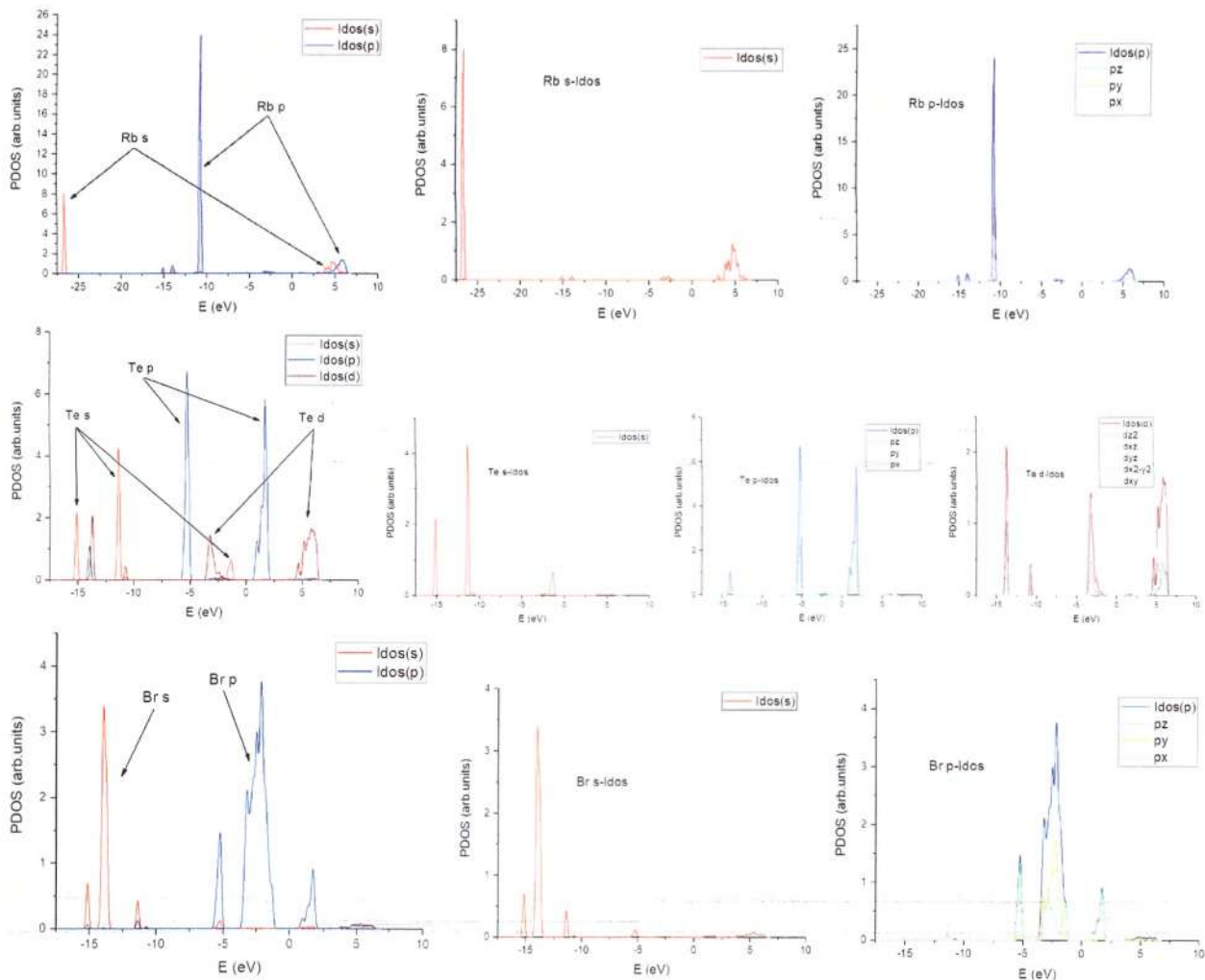


Рис. 3.20. Парціальна DOS елементів Rb, Te, I сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

З рисунка 3.21 бачимо, що розрахована ширина забороненої зони складає  $E_g = 1.75$  eV для  $\text{K}_2\text{TeI}_6$ ,  $E_g = 2.09$  eV для  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ , що добре узгоджується з даними досліджень спектрів пропускання (глава 3.4). При переходах  $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$  значення ширини забороненої зони зростає, що пояснюється збільшенням іонної складової хімічного зв'язку. Також значення енергії Фермі ( $E_{\text{Фермі}}$ ) для Rb-вмісних сполук вище, ніж для K-вмісних сполук.

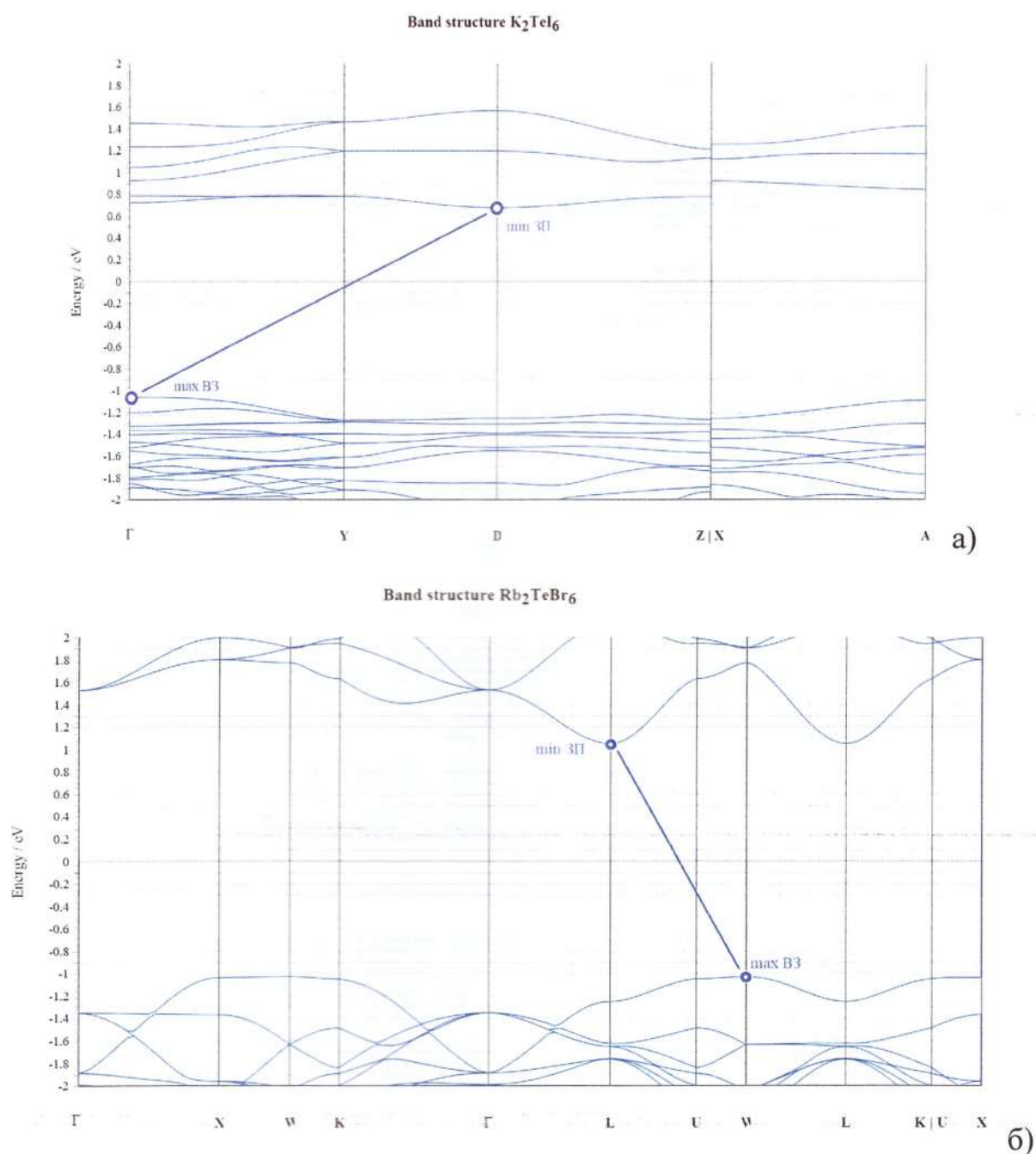


Рис. 3.21. Зонна структура сполук  $K_2TeI_6$  (а),  $Rb_2TeBr_6$  (б).

Максимум валентної зони ( $B_{3\max}$ ) і мінімум зони провідності ( $3\Gamma_{\min}$ ) сполук із структурою перовскіту розташовані в різних точках високої симетрії першої зони Бріллюена (БЗ) (рис.3.21), що вказує на непрямозонний тип провідності сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

## ВИСНОВКИ

1. Здійснено прогноз можливості формування твердих розчинів в системі  $K_2TeI_6-Rb_2TeBr_6$  на основі кількісних критеріїв за Воздвиженським. Результати розрахунків показали, що значення ентропійного фактору  $n_s$  ( $n_s \geq 1.1 \div 1.2$ ) заперечує можливість утворення необмежених рядів твердих розчинів, проте виконання умови  $4n_t^2 + n_v^2 \leq 1.0$  вказує на можливість формування протяжних областей граничних твердих розчинів на основі тернарних сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ .

2. Проведено аналіз фізико-хімічної взаємодії в квазібінарних системах, які утворюють взаємну систему  $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$ .

3. Сполуки  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$  кристалізуються у структурних типах  $K_2SnCl_6$  (I<sub>tm</sub>) та  $K_2PtCl_6$ , відповідно. Координаційні октаедри  $[TeX_6]$  розташовані у вершинах, та центрі великого куба, між ними розміщені іони/атоми  $K^+$ ,  $Rb^+$ . При зменшенні співвідношення іонних радіусів катіона до аніона від  $r(Rb)/r(Br)=0.75$  до  $r(K)/r(I)=0.60$  спостерігається перехід від кубічної до моноклінної структури. Хімічний зв'язок у потрійних галогенідних сполуках має змішаний тип хімічного зв'язку – ковалентно-іонний з переважанням іонної компоненти.

4. На основі досліджень спектрів пропускання встановлено, що досліджувані сполуки відносяться до непрямо зонних надпровідників. Експериментальні розрахунки показали, що для сполуки  $K_2TeI_6$   $E_g=1.73$  еВ,  $E_{phonon}=0.12$  еВ, для сполуки  $Rb_2TeBr_6$   $E_g=2.19$  еВ,  $E_{phonon}=0.01$  еВ.

5. На основі проведених *ab initio* квантово-хімічних розрахунків методом DFT (теорії густини станів) вивчено зонну структуру та встановлено основні оптоелектричні характеристики сполук  $K_2TeI_6$  та  $Rb_2TeBr_6$ . Сполуки належать до непрямозонних напівпровідників з забороненою зоною  $E_g = 1.75$  еВ ( $K_2TeBr_6$ ) та  $E_g = 2.09$  еВ ( $Rb_2TeI_6$ ).

## Summery

*Derbal E.M. K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> compounds: phase formation, crystal-chemistry, technology, properties.*

The possibility of formation of solid solutions in the K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>–Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> system was made based on quantitative criteria according to Vozdvizhenskyi. The results of the calculations showed that the value of the entropy factor  $n_s$  ( $n_s \geq 1.1 \div 1.2$ ) negates the possibility of the formation of unlimited series of solid solutions, but the fulfillment of the condition  $4n_t^2 + n_v^2 \leq 1.0$  indicates the possibility of the formation of extended regions of limiting solid solutions based on the ternary K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub> and Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> compounds.

An analysis of the physicochemical interaction in quasibinary systems that form the reciprocal system  $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$  was carried out.

The K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub> and Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> compounds crystallize in the structural types K<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (Itm) and K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, respectively. Coordination octahedra [TeX<sub>6</sub>] are located at the vertices and the center of the large cube, between them are K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> ions/atoms. When the ratio of the ionic radii of the cation to the anion decreases from  $r(Rb)/r(Br)=0.75$  to  $r(K)/r(I)=0.60$ , a transition from a cubic to a monoclinic structure is observed. The chemical bond in ternary halide compounds has a mixed type of chemical bond - covalent-ionic with a predominance of the ionic component.

Based on studies of transmission spectra, it was established that the investigated compounds belong to indirect type semiconductors. Experimental calculations showed that for the K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub> compound  $E_g=1.73$  eV,  $E_{\text{phonon}}=0.12$  eV, for the Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> compound  $E_g=2.19$  eV,  $E_{\text{phonon}}=0.01$  eV.

On the basis of ab initio quantum-chemical calculations by the DFT (density of states theory) method, the band structure was studied and the main optoelectric characteristics of the K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub> and Rb<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> compounds were established. The compounds belong to indirect bandgap semiconductors with a band gap of  $E_g = 1.75$  eV (K<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub>) and  $E_g = 2.09$  eV (Rb<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>).

**Keywords:** phase formation, crystal-chemistry, single crystals technology, optical properties, *ab initio* quantum chemical calculations.

**Список використаних джерел**

1. N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, *Nature*. 2015, 517(7535), 476-480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>
2. D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, *Science*. 2016, 351(6269), 151-155. <https://doi.org/10.1126/science.aad5845>
3. D. Bi, B. Xu, P. Gao, L. Sun, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Nano Energy*. 2016, 23, 138-144. <https://doi.org/10.1038/srep42564>
4. G. Niu, X. Guo, L. Wang, *J. Mater. Chem.* 2015, A.3(17), 8970-8980. <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>
5. M.R. Filip, F. Giustino, *J. Phys. Chem.* 2016, C.120(1), 166-173. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11845>
6. S. Körbel, M.A. Marques, S. Botti, *J. Mater. Chem.* 2016, C.4.(15), 3157-3167. <https://doi.org/10.1039/C5TC04172D>
7. T.J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, T. Edvinsson, *J. Phys. Chem.* 2015, C.119(46), 25673-25683. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06436>
8. E. Mosconi, A. Amat, Md. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, F. De Angelis, *J. Phys. Chem.* 2013, C.117(27), 13902-13913. <https://doi.org/10.1021/jp4048659>
9. S.F. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath, *Monatsh. Chem.* 2017, 148, 795-826. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
10. A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.M. Bordelon, E.M. Miller, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8453-8464. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>
11. G. Volonakis, A.A. Haghighirad, R.L. Milot, W.H. Sio, M.R. Filip, B. Wenger, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, F. Giustino, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 772-778. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02682>
12. Xin-Gang Zhao Ji-Hui Yang, Fu Yuhao, Yang Dongwen, Xu Qiaoling, Yu Liping, Wei Su-Huai, Lijun Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2630-2638. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09645>

13. M.R. Linaburg, E.T. McClure, J.D. Majher, P.M. Woodward, *Chem. Mater.* 2017, 29(8), 3507-3514. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05372>
14. Johnson J., Bredig M. Investigation of K–KB system. *J.Phys.Chem.* 1958, 62(5), 604-607.
15. Ahtee M. Lattice constants of some binary alkali halide solid solutions. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A6: Physica.* 1969, 313, P.1-11.
16. Weir C E, Piermarini G.J. Lattice Parameters and Lattice Energies of High-Pressure Polymorphs of some Alkali Halides. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry.* 1964, 68, 105-111.
17. Зубака О.В. Тернарні сполуки  $Me_2TeGal_6$  (Me – K, Rb, Cs, Tl; Гал – Br, I): кристалічна структура, області гомогенності, одержання та властивості монокристалів. Дис. ...канд. хім. наук: 02.00.01. Львів, 2004, 156 с.
18. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. Київ: Вища школа, 1991. 431 с.
19. Романова Н.В.. Загальна та неорганічна хімія. Київ-Ірпінь: «Перун», 2004. - 480 с.
20. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. *Wiley-VCH*, 2002, ISBN 3-527-30524-6
21. Egon Wiberg, Arnold Frederick Holleman. Inorganic Chemistry. *Elsevier.* 2001. ISBN 0-12-352651-5
22. Greenwood Norman N., Earnshaw Alan. Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. (1997). ISBN 978-0-08-037941-8.
23. Shoemaker C.B., Abrahams S.C. A note on the unit cells, space groups and structures of  $SeCl_4$ ,  $TeCl_4$  and  $TeBr_4$ . *Acta Crystallogr.* 1965, 18(1), 296.
24. Kniep R, Mootz D., Rabenau A. Zur kenntnis der Subhalogenide des Tellurs. *Z. anorg. Chem.* 1976, 422, P.17-38.
25. Jaeger F.M., Menke S.B. Systeme aus Tellur und Schwefel und aus Tellur und Iod. *Z. anorg. Chem.* 1972, 75, 241-260.
26. Damiens A. Les sels halogenes du tellure. *Ann. chim. (Franse).* 1923, 19, 44-119.

27. Knip R., Rabenau A., Rau H. Phase relationships in the Te - TeI<sub>4</sub> system. *J. Less-Common Metals*. 1974, 35(2), 325-329.
28. Krebs B., Paulat V. Kristallstruktur des Tellurtetraiodids TeI<sub>4</sub>. *Acta Crystallographica*. 1976, 32, 1470-1476.
29. Kniep R., Beister H.J., Wald D. Polymorphie von Tellur(IV)-iodid. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1988, 43, 966-980.
30. Blackmore W. R., Abragams S. C., Kalnais J. A crystallographic study of the tellurium-iodine system. *Acta crystallogr.* 1956, 9(1), 295-296.
31. E. Peresh, O. Zubaka, V. Sidey, I. Barchii, S. Kun, A. Kun, *Inorg. Mater.* 2002, 38(8), 1020-1024.
32. Gladyshevskii R.E. Methods to Determine Crystal Structures. *Textbook, Publishing Centre of Ivan Franko National University of Lviv: Lviv*, 2015, 135 p.
33. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996. 29 (3), 301-303.
34. Дмитрів Г.С., Павлюк В.В. Методичні вказівки до вивчення курсу «Застосування ПЕОМ у матеріалознавстві (програма *Diamond*)». Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2004, 61 с.
35. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272-1276.
36. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. Ужгород: ВАТ «Видавництво "Закарпаття"», 2000. Ч.1. 210 с.
37. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. Ужгород: ВАТ «Видавництво "Закарпаття"», 2002. Ч.2. 244 с.
38. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. Ужгород: ВАТ «Видавництво "Закарпаття"», 2003. 212 с.
39. Білий М.У. Атомна фізика. Київ: Вища школа. 1972. 291с.

40. Tauc J. States in the gap. *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. 8(10). 569-585.
41. Kohn W. Nobel lecture: electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1253–1266.
42. Szabo A. Ostlund Neil S. Modern Quantum Chemistry. 1st edition, rev. *McGraw-Hill, Inc.* 1989. 479 p.
43. Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 2471–2474.
44. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2017, 29(46), 465901-465912.
45. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg*. 1996, 67, 155-178.
46. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122.
47. Shannon R.D., *Acta Crystallogr.* A32. 1976, 751-767.
48. T.J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, T. Edvinsson. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$ . *J. Phys. Chem. C*. 2015, 119(46), 25673-25683. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06436>
49. Syoyama S., Osaki K., Kusanagi S. X-Ray Study of the Crystal Structure of  $\text{K}_2\text{TeI}_6$  and the Symmetry of the Compounds of this Series. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1972, 8, 181-184
50. Abriel W., Ihringer J. Crystal structures and phase transition of  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  (300-12.5 K). *Journal of Solid State Chemistry*. 1984, 52, 274-280
51. Setyawan and Curtarolo, DOI: 10.1066/j.commatsci.2020.05.010

## Додаток А

Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки сполуки  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ 

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995  
sample title: Rb2TeBr6 eksp

refined in cubic system, using wavelength 1.540593 E  
minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of  $\sigma(2\theta) = 0.005$  deg  
Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma 95%	conf
a	10.66253	0.00034	0.00073
cell vol	1212.2180	0.1155	0.2498

residuals: standard, average, and maximum deviations:-  
sd (2T) = 0.6976 aad (2T) = 0.2409 maxdev (2T) = 2.5920  
sigmafit = 144.7780  
students t = 2.16

Reciprocal cell parameters:

	a*
params	0.0937864
sigma	0.0000030

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	1	0	6.18014	7.53955	-1.35940	14.320	11.728	2.592 *
2	2	0	0	5.34568	5.33126	0.01441	16.570	16.615	-0.045
3	2	2	0	3.77943	3.76977	0.00966	23.520	23.581	-0.061
4	3	1	1	3.22243	3.21487	0.00756	27.660	27.726	-0.066
5	2	2	2	3.08275	3.07801	0.00474	28.940	28.986	-0.046
6	4	0	0	2.66741	2.66563	0.00177	33.570	33.593	-0.023
7	3	3	1	2.44871	2.44615	0.00256	36.670	36.710	-0.040
8	4	2	0	2.39886	2.38421	0.01465	37.460	37.699	-0.239
9	4	2	2	2.18123	2.17648	0.00475	41.360	41.454	-0.094
10	5	1	1	2.05185	2.05200	-0.00015	44.100	44.097	0.003
11	4	4	0	1.88498	1.88489	0.00010	48.240	48.243	-0.003
12	5	3	1	1.80580	1.80230	0.00350	50.500	50.605	-0.105
13	6	2	2	1.60763	1.60744	0.00019	57.260	57.267	-0.007
14	4	4	4	1.54013	1.53900	0.00112	60.020	60.068	-0.048

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstud	sigma[i]	d(sig)%
1	1	1	0	0.006	2.857	38.081	13.6514	-90.6
13	6	2	2	0.158	-0.005	-0.011	150.6890	4.1
14	4	4	4	0.177	-0.033	-0.071	150.6583	4.1
limit :				0.143	0.535	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	dV
1	1	1	0	3899	3895
2	2	0	0	-97	-97
3	2	2	0	-191	-191
4	3	1	1	-247	-247
5	2	2	2	-178	-178
6	4	0	0	-106	-106
7	3	3	1	-204	-204
8	4	2	0	-1268	-1268
9	4	2	2	-564	-564
12	5	3	1	-821	-822
13	6	2	2	-70	-70
14	4	4	4	-496	-496