

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.;  
 Перец М.І., студ.

## СПОЛУКИ $A_3B_2C_9$ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I): ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Цілеспрямований пошук нових функціональних матеріалів з прогнозованими характеристиками і надалі залишається пріоритетним у процесі синтезу та дослідження складних неорганічних напівпровідників.

У зазначеному аспекті привертають до себе увагу тернарні галогеніди [1-4] типу  $A_2^I B^IV C_6^{VII}$ ,  $A_3^I B_2^V C_9^{VII}$ ,  $Tl_9 B^V C_6^{VII}$  і  $Tl_4 B^IV C_3^{VII}$ , де  $A^I$  – лужні метали;  $B^IV$  – Si, Ge, Sn, Pb;  $B^V$  – As, Sb, Bi;  $C^{VII}$  – галоген, властивості яких досліджуються нами впродовж останніх років і детально описані в роботах [5-7]. Окремими фрагментами показано можливий зв'язок між

різними фізико-хімічними параметрами та середніми значеннями зарядів атомних ядер ( $Z_{сер.}$ ) цих сполук.

У даній роботі закономірності зміни властивостей сполук  $A_3^I B_2^V C_9^{VII}$  (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) в залежності від величини  $Z_{сер.}$  розглянуто детально. Для низки ще не досліджених сполук цього типу запропоновано прогнозовані показники їх температури плавлення ( $T_{пл.}$ ), ширини забороненої зони ( $\Delta E$ ) та відношення до відповідної просторової групи.

Фізико-хімічні характеристики сполук  $A_3^I B_2^V C_9^{VII}$  наведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Деякі властивості сполук типу  $A_3^I B_2^V C_9^{VII}$

№ п/п	Сполука	Сингонія	$Z_{сер.}$	$T_{пл.}$ , К	$\Delta E$ , eВ
1.	$K_3As_2Cl_9$	монокл.*	20	~500*	3.55**
2.	$K_3Sb_2Cl_9$	монокл.*	22	520*	3.57**
3.	$K_3Bi_2Cl_9$	монокл.*	27	640*	3.60**
4.	$K_3As_2Br_9$	монокл.*	31	~555*	~2.80
5.	$K_3Sb_2Br_9$	монокл.*	34	573*	2.85**
6.	$K_3Bi_2Br_9$	монокл.*	38	~665*	2.88**
7.	$K_3As_2I_9$	монокл.*	43	632*	1.97**
8.	$K_3Sb_2I_9$	монокл.*	45	650*	2.00**
9.	$K_3Bi_2I_9$	монокл.*	50	682*(663)	2.06**
10.	$Rb_3As_2Cl_9$	гексагон.*	24	~732*	2.95**
11.	$Rb_3Sb_2Cl_9$	гексагон.*	26	~800*	~3.03**
12.	$Rb_3Bi_2Cl_9$	гексагон.*	31	~850*	~3.3**
13.	$Rb_3As_2Br_9$	тригон.	35	~745*	2.40**
14.	$Rb_3Sb_2Br_9$	тригон.	38	~785*	2.50**
15.	$Rb_3Bi_2Br_9$	ромб.	42	820*	2.61**
16.	$Rb_3As_2I_9$	монокл.*	47	760*	1.90**
17.	$Rb_3Sb_2I_9$	монокл.	49	770*	1.95**
18.	$Rb_3Bi_2I_9$	монокл.	54	785*	2.00**
19.	$Cs_3As_2Cl_9$	тригон.	28	~910*	~2.40**
20.	$Cs_3Sb_2Cl_9$	$\beta$ – ромб. $\alpha$ – тригон.	30	~915*	~2.92**
21.	$Cs_3Bi_2Cl_9$	ромб.	35	~925*	~3.30**

Продовження таблиці 1

22.	<b>Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub></b>	тригон.	39	~895*	2.07*
23.	<b>Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub></b>	тригон.	42	900	2.30
24.	<b>Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub></b>	тригон.	46	915	2.62
25.	<b>Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	гексагон.*	51	~880*	1.75
26.	<b>Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	гексагон.	53	890	1.80
27.	<b>Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	гексагон.	58	905	1.90

\* – прогноз, \*\* – прогноз за графічною побудовою

Ряди зазначених у табл. 1 сполук, розміщених у порядку збільшення показників  $Z_{\text{сер.}}$  (в дужках) і  $T_{\text{пл.}}$  (1-14) та шість рядів (15-

20), у яких із збільшенням значень  $Z_{\text{сер.}}$  температура плавлення зменшується, наведені нижче:

- 1) ~ 500 (20)      ~732 (24)      ~800 (26)      ~910 (28)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>**
- 2) ~732 (24)      ~800 (26)      ~850 (31)      ~925 (35)
- Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>**
- 3) ~732 (24)      820 (42)      ~880 (51)      ~890 (53)      ~905 (58)
- Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 4) ~ 500 (20)      520 (22)      ~745 (35)      785 (38)      ~915 (46)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>**
- 5) 573 (34)      ~665 (38)      820 (42)      ~915 (46)
- K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>**
- 6) 573 (34)      ~760 (47)      ~770 (49)      ~905 (58)
- K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 7) ~ 640 (27)      ~665 (38)      ~682 (50)
- K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 8) ~732 (24)      ~745 (35)      ~760 (47)
- Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 9) ~ 500 (20)      ~ 520 (22)      ~ 632 (43)      ~ 650 (45)      ~682 (50)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 10) ~ 555 (31)      ~ 573 (34)      ~ 632 (43)      ~ 650 (45)      ~682 (50)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 11) ~ 632 (43)      ~ 650 (45)      ~760 (47)      ~770 (49)      ~905 (58)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 12) ~ 555 (31)      ~745 (35)      ~895 (39)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>**
- 13) ~ 555 (31)      ~785 (38)      ~900 (42)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>**
- 14) ~ 500 (20)      ~ 520 (22)      ~665 (38)      ~760 (47)      ~770 (49)
- K<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 15) ~800 (26)      ~745 (35)      ~ 650 (45)
- Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 16) ~910 (28)      ~850 (31)      ~745 (35)      ~665 (38)
- Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>**
- 17) ~900 (42)      ~760 (47)      ~682 (50)
- Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 18) ~925 (35)      ~915 (46)      ~905 (58)
- Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 19) ~850 (31)      ~785 (38)      ~682 (50)
- Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**
- 20) ~925 (35)      820 (42)      ~760 (47)      ~682 (50)
- Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>** → **Rb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>I<sub>9</sub>** → **K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**

Аналіз табл. 1 та відповідних рядів показує, що для окремо взятих хлоридних, бромідних та йодидних сполук типу  $A_3B_2VC_9^{VII}$ , де А – К, Rb, Cs; В – As, Sb, Bi; С – Cl, Br, I та в деяких інших рядах із збільшенням  $Z_{сер.}$  перехід  $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$  та  $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$  супроводжується закономірним збільшенням температури плавлення. Слід зауважити, що для більшості хлоридних аналогів у табл. 1 наведено температури плавлення, отримані шляхом екстраполяції аналогічних залежностей для сполук із уже відомими показниками  $T_{пл.}$ . Зазначена закономірність може бути пов'язана із збільшенням при відповідних замінах іонної складової хімічного зв'язку.

Границі існування хлоридних, бромідних та йодидних аналогів представлені на рис. 1.

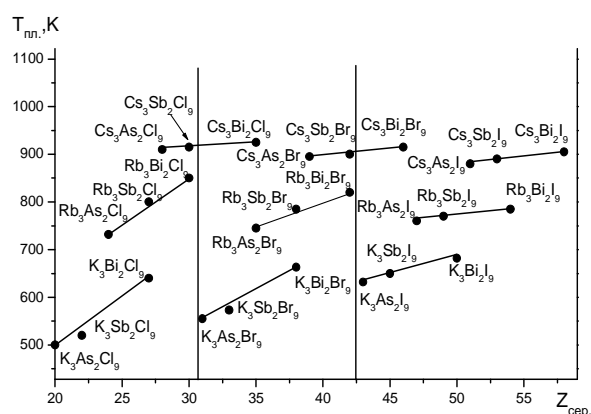


Рис. 1. Межі існування сполук  $A_3B_2VC_9^{VII}$ , де А – К, Rb, Cs; В – As, Sb, Bi; С – Cl, Br, I в координатах  $T_{пл.}$  –  $Z_{сер.}$

Аналізуючи рис. 1 бачимо, що за показниками  $Z_{сер.}$  наведені залежності умовно розділені на три групи:

Першу із них складають хлоридні аналоги калію, рубідію та цезію, що знаходяться у діапазоні значень  $Z_{сер.} \leq 31.0$ .

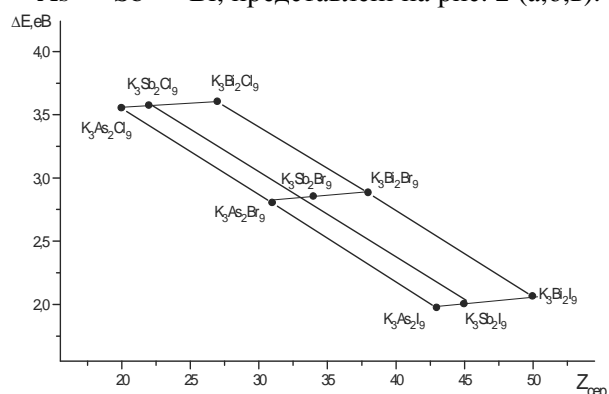
У другій області розташовані бромідні сполуки із діапазоном значень  $Z_{сер.} 31.5 - 42.0$ .

Усі дев'ять йодидних аналогів знаходяться в межах значень  $Z_{сер.} 43.0 - 58.0$ .

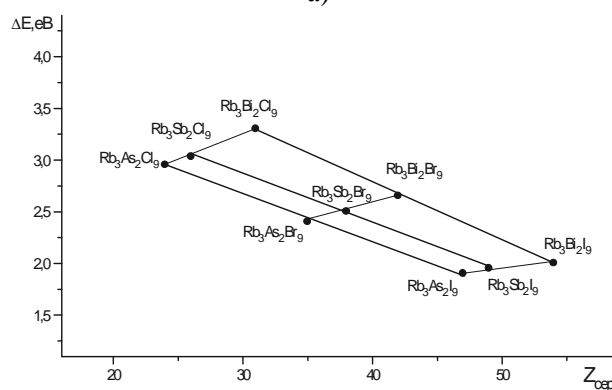
Виняток складають сполуки  $Cs_3Bi_2Cl_9$  і  $Cs_3Bi_2Br_9$ . Перша із них дещо перевищує вказану межу  $Z_{сер.} (\leq 31.0)$  для хлоридних, а друга – граничні показники бромідних аналогів ( $Z_{сер.} \approx 46.0$ ).

У кожній із наведених груп, а також для ряду змішаних галогенідів спостерігається прямолінійна залежність показників температури плавлення від розрахункової величини  $Z_{сер.}$  сполук.

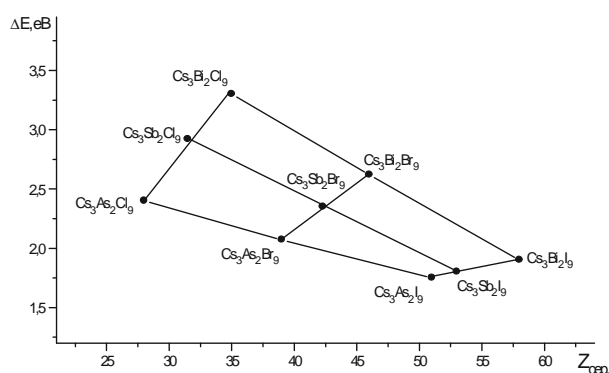
Закономірності зміни значень  $\Delta E$  від показників  $Z_{сер.}$  хлоридів, бромідів та йодидів, при замінах у відповідних сполуках  $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ , представлені на рис. 2 (а,б,в).



а)



б)



в)

Рис.2. Закономірності зміни значень  $\Delta E$  від показників  $Z_{сер.}$  калієвих (а), рубідієвих (б) та цезієвих (в) сполук типу  $A_3B_2VC_9^{VII}$ .

Аналіз рисунків показує, що збільшення  $Z_{сер.}$  для всіх аналогів при

переходах  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  (рис. 2а) супроводжується суттєвим зменшенням показників  $\Delta E$  арсен-, стибій- та бісмутових сполук. Водночас, заміни  $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  для хлоридних, бромідних і йодидних сполук калію приводять до зростання  $\Delta E$  відповідних сполук.

Взаємозаміщення хлорид  $\rightarrow$  бромід  $\rightarrow$  йодид рубідієвих аналогів характеризуються зменшенням значень  $\Delta E$ . Збільшення ж величин  $Z_{\text{сер.}}$  для хлоридних і бромідних сполук при замінах  $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  супроводжується зростанням показників  $\Delta E$ .

Водночас, аналогічні заміни в йодидних аналогах ( $\text{Rb}_3\text{As}_2\text{I}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ), приводять до незначних змін показників  $\Delta E$ , відповідно: 1.90, 1.94 та 1.98 eV.

Загалом, у всіх випадках для калій-, рубідій- та цезійвмісних галогенідів при замінах  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  відбувається зменшення  $\Delta E$ : від  $\sim 3.6 \div 2.92$  для хлорвмісних до  $2.88 \div 2.50$  – для бром- і  $2.08 \div 1.90$  eV для йодвмісних аналогів.

Відмітимо також, що найбільші зміни показників  $\Delta E$  спостерігаються для цезієвих аналогів: у хлоридних сполуках від  $\sim 2.4$  до  $\sim 3.3$  eV; у бромідних – від 2.07 до 2.50 eV та йодидних – від 1.75 до 1.90 eV (1.97-2.06 eV).

Далі йдуть рубідієві аналоги: у хлоридних сполуках від 2.95 до  $\sim 3.3$  eV, у бромідних від 2.4 до 2.6 eV та йодидних від 1.90 до 2.00 eV.

Діапазон зміни  $\Delta E$  для калієвих сполук не суттєвий: у хлоридних аналогах від  $\sim 3.55$  до 3.60 eV, бромідних – від 2.80 до 2.88 eV і йодидних – від  $\sim 1.94$  до 2.08 eV.

Таким чином, за абсолютними показниками  $\Delta E$  (згідно прогнозу) переважають калієвмісні галогеніди, далі розташовуються рубідієві аналоги і найменші значення мають цезієві сполуки. Зауважимо, що наведена закономірність стосується окремо взятих арсенідних, стибієвих та бісмутових аналогів.

Кристалічна структура сімейства тернарних галогенідів  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9^{\text{VII}}$ , особливості та закономірності зміни деяких інших властивостей детально описані в роботах [5, 7]. Було показано, що кристалічну структуру сімейства галогенідів зазначеного

вище типу умовно можна поділити на чотири базові типи:

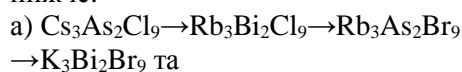
- (1) тригональний тип  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  разом з його низькосиметричним аналогом – тригональним структурним типом (СТ)  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$  і моноклінним СТ  $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ;
- (2) тип  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  з його низькосиметричним аналогом – гексагональним СТ  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ ;
- (3) тип орторомбічного  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ ;
- (4) тип ромбодрічного СТ  $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ .

Частково розглянуто також взаємозалежність між температурою плавлення, шириною забороненої зони та показниками  $Z_{\text{сер.}}$  відповідних сполук.

У даній роботі закономірності зміни показників температури плавлення, ширини забороненої зони та особливостей кристалічної структури зазначеного вище типу галогенідних сполук узагальнено й деталізовано.

Як показує аналіз табл. 1, всі калієві та рубідієві арсен-, стибій-, бісмутіві йодиди, частково броміди  $[\text{K}_3\text{As}_2(\text{Sb}_2, \text{Bi}_2)\text{Br}_9]$  та три хлоридні сполуки ( $\text{K}_3\text{As}_2(\text{Sb}_2, \text{Bi}_2)\text{Cl}_9$ ) відносяться (за прогнозом) до моноклінної симетрії.

В окремих рядах різних галогенідних сполук теж простежується певна закономірність у зміні симетрії відповідних сполук. Наприклад, в двох рядах, що наведені нижче:



при переходах  $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{K}$  та  $\text{Rb} \rightarrow \text{K}$ , відповідно, із збільшенням значень  $Z_{\text{сер.}}$  відбуваються такі структурні зміни симетрії сполук: гексагональна  $\rightarrow$  тригональна  $\rightarrow$  моноклінна.

Для трьох груп калієвих, рубідієвих та цезієвих йодидів можна відмітити наступне. Сполуки перших двох із діапазоном значень  $Z_{\text{сер.}}$   $43 \div 54$ , за прогнозом, відносяться до моноклінної сингонії. Цезієві аналоги ( $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  та  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{I}_9$ ) – кристалізуються у гексагональній сингонії.

Якщо розглянути ряди змішаних галогенідів (1-4), представлених у порядку збільшення показників  $Z_{\text{сер.}}$ , можна відмітити наступне:

- 1) ~910 (28)      ~850 (31)      ~745 (35)      ~665 (38)  
 $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{As}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{K}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$   
 Вл. СТ P321      Гексаг.      Тригон.      Монокл.  
 Пониження класу симетрії  $\rightarrow$
- 2) ~925 (35)      ~895 (39)      820 (42)      ~760 (47)      ~682 (50)  
 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{As}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{As}_2\text{I}_9 \rightarrow \text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$   
 Вл. СТ Ромб.      Тригон.      Ромб.      Монокл.\*      Монокл.  
 Пониження класу симетрії  $\rightarrow$
- 3) ~925 (35)      ~915 (46)      ~905 (58)  
 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$   
 Вл. СТ Ромб.      Тригон.      Гексаг.  
 Підвищення класу симетрії  $\rightarrow$
- 4) ~850 (31)      ~785 (38)      ~682 (50)  
 $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$   
 Гексаг.      Тригон.      Монокл.  
 Пониження класу симетрії  $\rightarrow$

1) Із збільшенням  $Z_{\text{сер.}}$  для трьох наведених вище рядів (1,2,4) спостерігається пониження класу симетрії сполук, зокрема: гексагональний  $\rightarrow$  тригональний  $\rightarrow$  моноклінний (1,4) або тригональний  $\rightarrow$  ромбічний  $\rightarrow$  моноклінний (2);

2) Для цезій-бісмутових галогенідів ( $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ) заміни  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  супроводжуються підвищенням значень як показників  $Z_{\text{сер.}}$ , так і класу симетрії: ромбічний  $\rightarrow$  тригональний  $\rightarrow$  гексагональний відповідно (3).

### Висновки

1. Всі галогенідні сполуки типу  $\text{A}_3\text{B}_2\text{V}\text{C}_9^{\text{VII}}$  ( $\text{A} - \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{B} - \text{As, Sb, Bi}$ ;  $\text{C} - \text{Cl, Br, I}$ ) в координатах  $Z_{\text{сер.}} - T_{\text{пл.}}$  можна розділити на три групи: хлориди із показниками  $Z_{\text{сер.}} \leq 31.0$ ; броміди із діапазоном значень  $Z_{\text{сер.}} 31.5 \div 42.0$  і дев'ять йодидних аналогів, що знаходяться в межах значень  $Z_{\text{сер.}} 43.0 \div 58.0$ .

2. Збільшення показників  $Z_{\text{сер.}}$  для всіх калієвих аналогів при замінах  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  супроводжується суттєвим зменшенням  $\Delta E$  арсен-, стибій- та бісмутових сполук, а для хлоридних та бромідних, при заміщенні  $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ , відповідним зростанням показників  $\Delta E$ .

За абсолютними показниками  $\Delta E$ , згідно прогнозу, переважають калієвісні аналоги, далі йдуть рубідієві аналоги і найменші значення мають цезієві сполуки.

3. Всі калієві і рубідієві арсен-, стибій- та вісмутіві йодиди, частково броміди ( $\text{K}_3\text{As}_2(\text{Sb}_2, \text{Bi}_2)\text{Br}_9$ ) та дві хлоридні сполуки ( $\text{K}_3\text{As}_2(\text{Sb}_2)\text{Cl}_9$ ), за прогнозом, віднесені до моноклінної симетрії.

Показано, що збільшення  $Z_{\text{сер.}}$  для трьох рядів сполук (1,2,4) супроводжується пониженням класу симетрії гексагональний  $\rightarrow$  тригональний  $\rightarrow$  моноклінний (1,4) або тригональний  $\rightarrow$  ромбічний  $\rightarrow$  моноклінний (2).

Для трьох цезій-бісмутових галогенідів ( $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ) заміни  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  приводять до підвищення значень як показників  $Z_{\text{сер.}}$ , так і класу симетрії: ромбічний  $\rightarrow$  тригональний  $\rightarrow$  гексагональний відповідно.

4. У разі одержання зазначених сполук в монокристалічному вигляді найбільш широкозонними оптичними матеріалами прогноуються хлориди складів  $\text{K}_3(\text{Rb}_3, \text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ , а вузькозонними – відповідні йодидні аналоги.

Перші із них можуть бути запропоновані для практичного використання в якості широкопугових оптичних фільтрів (від інфрачервоного до видимого діапазону оптичного спектра), а окремі аналоги – як відрізаючі оптичні фільтри.

### Список використаних джерел

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

2. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State*. 1997, 39(5), 695–715.
3. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596.
4. 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.
5. 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.
6. Переш Є.Ю., Козьма А.А., Барчій І.Є., Федорчук А.О., Малаховська Т.О., Кун Г.В., Зубака О.В., Курах Т.І. Про взаємозв'язок деяких характеристик сполук  $Tl_4B^{IV}C_3$   $Tl_9B^VC_6$  ( $B^{IV}$  – Sn,Pb;  $B^V$  – Sb,Bi; C – S,Se,Te) із середнім зарядом їхніх атомних ядер. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2017, 1(37), 38–43.
7. Сідей В.І., Зубака О.В., Переш Є.Ю. Тернарні галогеніди  $A_3B_2C_9$ : кристалохімічні особливості, залежність деяких властивостей від середніх значень зарядів атомних ядер. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2018, 1(39), 10–16.

Стаття надійшла до редакції: 22.03.2019.

## THE $A_3B_2C_9$ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) COMPOUNDS: REGULARITIES AND PREDICTION OF SOME PROPERTIES

Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V., Perets M.I.

*Uzhhorod National University, Research Institute for Physics and Chemistry of the Solid State, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine; e-mail: vasylysidey@hotmail.com*

The family of the ternary halides  $A_3B_2C_9$  (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) have been classified and analyzed based on the relevant literature data on inorganic chemistry and crystal chemistry, and also based on the experimental results obtained in the laboratory of the Department of Inorganic Chemistry of the Uzhhorod National University over the last three decades.

It was shown that the properties of the above compounds, such as crystal symmetry, melting point  $T_M$  and band gap  $\Delta E$ , demonstrate reasonably strong dependencies/correlations on their average nuclear charges  $Z_{ave}$ ; so the above properties are expected to be efficiently predictable for the yet uncharacterized compounds belonging to the same family of chemicals.

The chlorides the above type are characterized by  $Z_{ave} \leq 31.0$ , while the bromides and iodides have the  $Z_{ave}$  values of  $31.5 \div 42.0$  and  $43.0 \div 58.0$ , respectively.

It has been established that the chemical substitution  $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$  in the above ternary  $A_3B_2C_9$  compounds results in a significant decrease of the  $\Delta E$  values, whereas the substitution  $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$  leads to an increase of the  $\Delta E$  band gap for the relevant chlorides and bromides. The highest  $\Delta E$  values are observed and expected for the K representatives of the  $A_3B_2C_9$  compounds; the Rb analogs have somewhat smaller values of band gap, while the Cs compounds have the smallest  $\Delta E$  values. Single crystals of the  $K_3(Rb_3, Cs_3)Bi_2Cl_9$  ternary halides with the widest band gaps  $\Delta E$  are expected to be suitable for use as the materials for manufacturing the wide-band optical filters (from infrared to visible range of the spectrum); a few representatives of the considered  $A_3B_2C_9$  family could be used as optical cullers.

It was also shown that all ternary halides of the above  $A_3B_2C_9$  type crystallize in one of the four possible structural aristotype; and, as with the other considered properties, the crystal symmetry of these halides is dependent on the  $Z_{ave}$  values.

The approach used in this study is simple and straightforward, so it 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.

## References

1. Hagemann M., Weber H.-J. Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications? *Appl. Phys. A*. 1996, 63(1), 67–74.
2. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State*. 1997, 39(5), 695–715.
3. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596.
4. 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.
5. 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.
6. Peresh E.Yu., Kozma A.A., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Malakhovska T.O., Kun A.V., Zubaka O.V., Kurach T.I. About reciprocal connectivity of some characteristics  $Tl_4B^{IV}C_3$  and  $Tl_9B^VC_6$  ( $B^{IV} - Sn, Pb$ ;  $B^V - Sb, Bi$ ;  $C - S, Se, Te$ ) compounds of their atomic nuclei average charge. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2017, 1(37), 38–43 (in Ukr.).
7. 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. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2018, 1(39), 10–16 (in Ukr.).