

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.  0000-0002-5343-8968.

ЩОДО ОКТАЕДРИЧНОГО ФАКТОРУ В ПРОГНОЗУВАННІ УТВОРЕННЯ ПЕРОВСКІТНИХ СТРУКТУР

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

Розроблений Гольдшмідтом фактор толерантності перовскітів широко використовується фахівцями з хімії та фізики твердого тіла й матеріалознавства для прогнозування утворення й оцінки меж стабільності перовскітних структур заданого хімічного складу ABX_3 (де А і В – катіони, X – аніон). Однак, попри високу ефективність фактору толерантності загалом, його числові значення, що характеризують високу ймовірність утворення перовскітної фази, можуть бути одержані також для тих наборів іонів, для яких співвідношення іонних радіусів $r(B) / r(X)$ не дозволяє утворити стійкий координаційний октаедр $[BX_6]$, присутність якого характерна для всіх без винятку представників сімейства перовскітів. Для усунення такої проблеми було додатково запропоновано октаедричний фактор, що розраховується як співвідношення іонних радіусів В та X. Використання октаедричного фактору поряд із фактором толерантності дозволило побудувати діаграми в координатах «фактор толерантності – октаедричний фактор» й виділити на цих діаграмах області утворення перовскітних фаз.

У представленій роботі доводиться необхідність розраховувати величини октаедричного фактору з використанням кристалічних радіусів Шеннона, а не його ефективних іонних радіусів, як це традиційно робиться в науковій літературі. Кристалічні радіуси базуються на вивченні розподілу електронної густини в кристалах і ближче відображають реальні фізичні розміри іонів, зберігаючи при цьому прогностичну силу ефективних іонних радіусів при розрахунках міжатомних відстаней між катіонами й аніонами. При дослідженнях перовскітних структур розрахунки величин фактору толерантності й октаедричного фактору рекомендовано проводити лише з використанням кристалічних радіусів Шеннона. Висновки, зроблені на підставі величин октаедричного фактору, одержаних з використанням ефективних іонних радіусів Шеннона, слід розглядати як потенційно помилкові й за потреби коригувати із врахуванням величин кристалічних радіусів відповідних іонів.

Ключові слова: кристалічна структура; перовскіти; октаедричний фактор.

У науковій літературі з хімії та фізики твердого тіла й суміжних галузей науки, для прогнозування утворення й оцінки меж стабільності перовскітних структур заданого хімічного складу ABX_3 широко використовується т.з. *фактор толерантності* (τ), запропонований Гольдшмідтом у 1926-му році [1-3] і виведений (а) зі сталого співвідношення ($\sqrt{2}$) міжатомних відстаней $d(A-X)$ і $d(B-X)$, *спостережуваних* у структурах кубічних перовскітних фаз, та (б) з міжатомних відстаней, *прогнозованих* як сума радіусів r відповідних іонів.

$$\tau = \{[r(A) + r(X)] / (\sqrt{2} \times [r(B) + r(X)])\} \quad (1)$$

З рівняння (1) легко бачити, що в ідеальному випадку, коли співвідношення

прогнозованих з іонних радіусів відстаней $[r(A) + r(X)] / [r(B) + r(X)] = \sqrt{2}$, фактор $\tau = 1$. Емпірично було встановлено, що за умови $\tau = 0.9 \div 1.0$ зазвичай реалізуються *кубічні* перовскітні фази, при менших значеннях τ утворюються *деформовані* перовскітні фази, тоді як при вищих значеннях τ розглядувані набори іонів А, В й X загалом не здатні утворювати перовскітних фаз [2,3].

Однак, попри високу ефективність фактору толерантності загалом, близька до 1 величина τ ще не гарантує утворення перовскітної фази, оскільки співвідношення $[r(A) + r(X)] / [r(B) + r(X)] = \sqrt{2}$ може бути отримане й для тих наборів іонів, для яких співвідношення іонних радіусів $r(B) / r(X)$ не дозволяє утворити стійкий координаційний

октаедр $[BX_6]$, присутність якого характерна для всіх без винятку фаз розширеного сімейства перовскітів (включно з гібридними органічно-неорганічними перовскітами та зі структурними похідними перовскітів) [4-8].

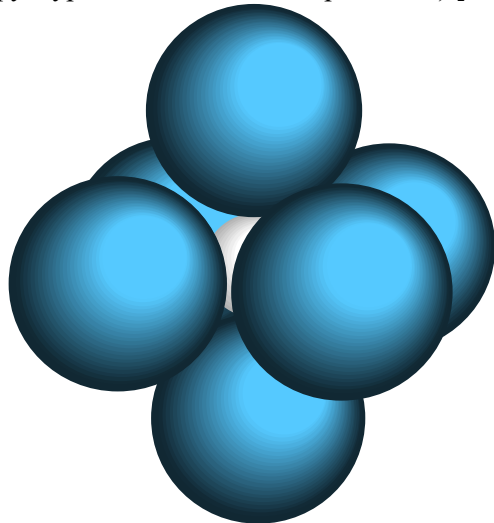


Рис. 1. Типовий координаційний октаедр $[BX_6]$ перовскітних структур.

З огляду на вищесказане, на початку 2000-х років було додатково запропоновано т.з. *октаедричний фактор* (μ) [рівняння (2)], що розраховується як співвідношення іонних радіусів В та Х [9-11].

$$\mu = r(B) / r(X) \quad (2)$$

Використання октаедричного фактору поряд із фактором толерантності дозволило побудувати діаграми в координатах $\tau - \mu$ і виділити на цих діаграмах області утворення перовскітних фаз [9-11].

Як відомо, стійка октаедрична (Рис. 1) координація іонів В іонами Х реалізується лише за умови, що співвідношення іонних радіусів $r(B) / r(X)$ знаходиться в межах від 0.414 до 0.732 [2,12]. При $\mu \geq 0.732$ реалізується кубічна координаційна сфера $[BX_8]$, тоді як при $\mu \leq 0.414$ стійким стає координаційний тетраедр $[BX_4]$. На практиці межі утворення координаційних октаедрів можуть дещо відхилятися від вищезгаданих теоретично визначених меж 0.414÷0.732 (через деяку неточність визначення іонних радіусів та/або через стабілізацію октаедрів зовнішніми чинниками), однак ці межі безумовно слугують надійним орієнтиром при оцінках можливості утворення октаедрів $[BX_6]$, а відтак і перовскітних фаз. Виходячи із цих міркувань, слід відмітити певну

методологічну некоректність авторів робіт [9-11], допущену при розрахунках величин октаедричного фактору μ з використанням ефективних іонних радіусів Шеннона (див. нижче).

У науковому співтоваристві система іонних радіусів Шеннона [13], опублікована в 1976-му році, вважається найбільш надійною й авторитетною [14,15]; тож переважна більшість розрахунків, пов'язаних з іонними радіусами, базується саме на використанні системи Шеннона.

Не торкаючись методологічних деталей розробки Шенноном його системи іонних радіусів, відмітимо, що згадана система містить *два* окремі набори іонних радіусів: (i) ефективні іонні радіуси (effective ionic radii) та (ii) кристалічні радіуси (crystal radii). Перший набір радіусів, за словами Шеннона, є близьким до «традиційних» систем радіусів, поширених у 1970-х роках, тоді як другий набір (тобто кристалічні радіуси) базується на вивченні розподілу електронної густини в кристалах і ближче відображає *реальні* фізичні розміри іонів. Попри розбіжність між першим та другим наборами радіусів Шеннона, вони пов'язані простими співвідношеннями: кристалічні радіуси *катіонів* більші за відповідні ефективні іонні радіуси на 0.14 Å, тоді як кристалічні радіуси *аніонів* менші за відповідні ефективні іонні радіуси на 0.14 Å.

Таким чином, при розрахунках міжатомних відстаней катіон-аніон *суми* радіусів катіонів і аніонів залишаються *сталими* незалежно від використаної групи радіусів Шеннона (дуже важливо послідовно використовувати радіуси однієї групи); і саме тому використання ефективних іонних радіусів в розрахунках фактору толерантності не призводить до помилкових результатів. Однак будь-які висновки й кристалохімічні індикатори стабільності, що потребують знань про фізичні розміри іонів, повинні використовувати кристалічні радіуси Шеннона. Власне, сам Шеннон [13] у своїй роботі наголосив, що кристалічні радіуси слід використовувати, наприклад, при обговореннях щільних упаковок сфер, полів утворення структур на діаграмах, дифузії іонів тощо (тобто у випадках, коли результат потребує знань про фізичні розміри іонів).

Можна легко переконатись, що, на відміну від суми $r(B) + r(X)$, співвідношення $r(B)/r(X)$ критично залежить від групи радіусів Шеннона і потребує використання кристалічних радіусів. Головна небезпека використання ефективних іонних радіусів при розрахунках величин октаедричного фактору μ полягає у тому, що помилково занижені величини $\mu \leq 0.414$ при існуванні перовскітної фази вимагатимуть від дослідників пояснень і пошуку неіснуючих зовнішніх впливів, що нібито стабілізують октаедричне оточення іонів В і перовскітну фазу загалом, що зрештою може призвести до хибних висновків та/або розробки хибної моделі стабілізації структури.

Таким чином, при дослідженнях перовскітних структур розрахунки величин фактору толерантності τ й октаедричного фактору μ рекомендується проводити лише з використанням кристалічних радіусів Шеннона. Висновки, зроблені в попередніх роботах на підставі величин μ , розрахованих з використанням ефективних іонних радіусів Шеннона, слід розглядати як потенційно помилкові і при потребі коригувати із врахуванням величин кристалічних радіусів відповідних іонів.

Дослідження проводились за грантової підтримки Національного фонду досліджень України (проект № 2023.03/0176 «Стратегія спрямованого синтезу функціональних халькогенгалогенідних матеріалів для потреб медицини й енергетики»).

Конфлікт інтересів. Автор заявляє про повну відсутність конфлікту інтересів при підготовці цієї роботи.

Особистий внесок автора. теоретичне обґрунтування, підготовка рукопису.

Список використаних джерел

1. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 1926, 14(21). 477–485. Doi: 10.1007/BF01507527.
2. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley & Sons*. 2014. P.xxvi+556.

3. Tilley R.J.D., Perovskites: Structure–Property Relationships, Chichester: *John Wiley & Sons*. 2016. P.xii+315.
4. Saparov B., Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7). 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
5. Li W., Stroppa A., Wang Z.-M., Gao S. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. Weinheim, Germany: *Wiley*, 2020. P.278.
6. Fabini D.H., Labram J.G., Lehner A.J., Bechtel J.S., Evans H.A., Van der Ven A., Wudl F., Chabynyc M.L., Seshadri R. Main-Group Halide Semiconductors Derived from Perovskite: Distinguishing Chemical, Structural, and Electronic Aspects. *Inorg. Chem.* 2017, 56(1). 11–25. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01539.
7. Phillips A.E. Further adventures of the perovskite family. *IUCrJ* 2022, 9(5). 533–535. Doi: 10.1107/S2052252522008673.
8. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* 2014, 5(12). 4712–4715. Doi: 10.1039/C4SC02211D.
9. Li C.H., Soh K.C.K., Wu P. Formability of ABO_3 perovskites. *J. Alloys Compd.* 2004, 372(1). 40–48. Doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
10. Li C.H., Lu X.G., Ding W.H., Feng L.M., Gao Y.H., Guo Z.M. Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites, *Acta Crystallogr.* 2008, B64(6). 702–707. Doi: 10.1107/S0108768108032734.
11. Feng L.M., Jiang L.Q., Zhu M., Liu H.B., Zhou X., Li C.H. Formability of ABO_3 cubic perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69(4). 967–974. Doi: 10.1016/j.jpcs.2007.11.007.
12. Nathan L.C. Predictions of crystal structure based on radius ratio: How reliable are they? *J. Chem. Educ.* 1985, 62(3). 215–218. Doi: 10.1021/ed062p215.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5). 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
14. Gibbs G.V., Ross N.L., Cox D.F., Rosso K.M., Iversen B.B., Spackman M.A. Bonded Radii and the Contraction of the Electron Density of the Oxygen Atom by Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(7). 1632–1640. Doi: 10.1021/jp310462g.
15. Van Noorden R., Maher B., Nuzzo R. The top 100 papers: Nature explores the most-cited research of all time. *Nature* 2014, 514(7524). 550–553. Doi: 10.1038/514550a.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2026 р.; прийнята до друку 18.05.2026 р.; опублікована 29.05.2026 р.

ON THE OCTAHEDRAL FACTOR IN PREDICTING THE FORMATION OF PEROVSKITE STRUCTURES

Sidey V.I.

Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine.

e-mail: vasylsidey@hotmail.com

The Goldschmidt tolerance factor for perovskites is widely employed by specialists in solid state and materials science to predict the formation and assess the stability limits of perovskite structures of a given chemical composition ABX_3 (where A and B are cations and X is an anion). However, despite the high overall efficiency of the tolerance factor, its numerical values indicative of a high probability of perovskite phase formation can also be obtained for those sets of ions for which the ionic radius ratio $r(B)/r(X)$ does not permit the formation of a stable coordination octahedron $[BX_6]$, the presence of which is characteristic of every member of the perovskite family without exception. To address this shortcoming, the octahedral factor, defined as the ionic radius ratio of B to X, was additionally introduced. The combined use of the octahedral factor and the tolerance factor enabled the construction of diagrams in «tolerance factor – octahedral factor» coordinates, with regions of perovskite phase formation delineated therein.

The present work demonstrates the necessity of calculating octahedral factor values using Shannon crystal radii rather than his effective ionic radii, as has been conventionally adopted in the scientific literature. Crystal radii are grounded in the study of electron density distributions in crystals and more closely reflect the true physical dimensions of ions, while retaining the predictive power of effective ionic radii for calculations of interatomic distances between cations and anions. For investigations of perovskite structures, calculations of both the tolerance factor and the octahedral factor are recommended to be performed exclusively using Shannon crystal radii. Conclusions drawn on the basis of octahedral factor values obtained using Shannon effective ionic radii should be regarded as potentially erroneous and, where necessary, revised by using the crystal radii of the corresponding ions.

Keywords: crystal structure; perovskites; octahedral factor.

References

1. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 1926, 14(21). 477–485. Doi: 10.1007/BF01507527.
2. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley & Sons*. 2014. P.xxvi+556.
3. Tilley R.J.D., Perovskites: Structure–Property Relationships, Chichester: *John Wiley & Sons*. 2016. P.xii+315.
4. Saparov B., Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7). 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
5. Li W., Stroppa A., Wang Z.-M., Gao S. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. Weinheim, Germany: *Wiley*, 2020. P.278.
6. Fabini D.H., Labram J.G., Lehner A.J., Bechtel J.S., Evans H.A., Van der Ven A., Wudl F., Chabynyc M.L., Seshadri R. Main-Group Halide Semiconductors Derived from Perovskite: Distinguishing Chemical, Structural, and Electronic Aspects. *Inorg. Chem.* 2017, 56(1). 11–25. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01539.
7. Phillips A.E. Further adventures of the perovskite family. *IUCrJ* 2022, 9(5). 533–535. Doi: 10.1107/S2052252522008673.
8. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* 2014, 5(12). 4712–4715. Doi: 10.1039/C4SC02211D.
9. Li C.H., Soh K.C.K., Wu P. Formability of ABO_3 perovskites. *J. Alloys Compd.* 2004, 372(1). 40–48. Doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
10. Li C.H., Lu X.G., Ding W.H., Feng L.M., Gao Y.H., Guo Z.M. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr.* 2008, B64(6). 702–707. Doi: 10.1107/S0108768108032734.

11. Feng L.M., Jiang L.Q., Zhu M., Liu H.B., Zhou X., Li C.H. Formability of ABO_3 cubic perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69(4). 967–974. Doi: 10.1016/j.jpcs.2007.11.007.
12. Nathan L.C. Predictions of crystal structure based on radius ratio: How reliable are they? *J. Chem. Educ.* 1985, 62(3). 215–218. Doi: 10.1021/ed062p215.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5). 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
14. Gibbs G.V., Ross N.L., Cox D.F., Rosso K.M., Iversen B.B., Spackman M.A. Bonded Radii and the Contraction of the Electron Density of the Oxygen Atom by Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(7). 1632–1640. Doi: 10.1021/jp310462g.
15. Van Noorden R., Maher B., Nuzzo R. The top 100 papers: Nature explores the most-cited research of all time. *Nature* 2014, 514(7524). 550–553. Doi: 10.1038/514550a.