

УДК 546.03

Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; Зубака О.В., к.х.н., доц.; Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
Сідей В.І., к.х.н., ст.н. с.; Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; Козьма А.А., к.х.н., доц.

СПОЛУКИ ТИПУ Tl_6BC_4 І A_2TeC_6 (А – ЛУЖНІ МЕТАЛИ І ТАЛІЙ (I); В – S, Se, Te; С – F, Cl, Br, I): ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ

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

Метою роботи було узагальнення експериментальних відомостей щодо деяких фізичних властивостей халькоген-галогенідних тернарних сполук типу Tl_6BC_4 і A_2TeC_6 (де А – лужні метали і Тl(I); В – S, Se, Te; С – F, Cl, Br, I) в залежності від величини середнього заряду ядер хімічних елементів, що входять до складу згаданих сполук, а також створення, на основі знайдених закономірностей, прогностичних моделей для передбачення відповідних властивостей гіпотетичних аналогів.

За результатами встановлених закономірностей та відповідних узагальнень уперше знайдено прогностні показники температури плавлення гіпотетичних сполук складів $Tl_6S(Se,Te)F_4$, $Tl_6S(Se,Te)Cl_4$, $Tl_2TeF_6(Cl_6)$ та ширини забороненої зони сполук $Tl_6SF_4(Cl_4)$ і $Tl_2TeF_6(Cl_6)$.

Аналіз закономірностей, знайдених для експериментально визначених кристалічних структур сполук типу A_2TeC_6 (де А – лужні метали і Тl(I); С – галоген), що кристалізуються у структурному сімействі перовскіту і його похідних, зроблено припущення щодо ймовірності кристалізації гіпотетичних тернарних сполук складів $Li_2(Na_2)TeBr_6$ в одній із низькосиметричних сингоній (моноклінній або триклінній), що є стабільними для цього класу сполук при значній різниці іонних радіусів галогену й одновалентного металу.

Ключові слова: тернарні сполуки; кристалічна структура; температура плавлення; ширина забороненої зони.

Області гомогенності, властивості окремих сполук типу Tl_6BC_4 (I) і A_2TeC_6 (II) описані нами раніше [1-7]. Відмічено, що переважна більшість сполук (I) і споріднених сполук $Tl_5Se_2Cl(Br,I)$ кристалізуються у тетрагональній сингонії [8-10], тоді як для сполук (II), що належать до структурного сімейства перовскіту і його похідних [11-25], характерний більш широкий діапазон зміни симетрії кристалічної ґратки: від кубічної до моноклінної. Встановлено також взаємозв'язок між величинами температури плавлення та ширини забороненої зони бромідних і йодидних аналогів із теоретично розрахованими середніх значень атомних ядер відповідних сполук ($Z_{сер}$).

У даній роботі наведено прогностні дослідження властивостей інших гіпотетичних сполук типу Tl_6BC_4 і A_2TeC_6 , де в якості компонента С – хлор і флуор, а В – сульфур,

селен і телур. На рис. 1 представлена графічна залежність зміни температури плавлення ($T_{пл}$) сполук типу Tl_6BC_4 від показників $Z_{сер}$.

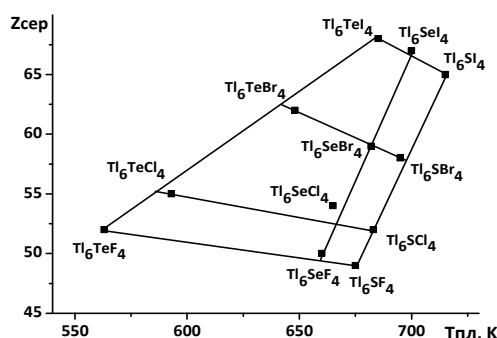


Рис. 1. Залежність зміни температури плавлення сполук $Tl_6SF_4(Cl_4, Br_4, I_4)$, $Tl_6SeF_4(Cl_4, Br_4, I_4)$, $Tl_6TeF_4(Cl_4, Br_4, I_4)$ від середніх зарядів їхніх атомних ядер ($Z_{сер}$).

Зауважимо, що даний графік побудований, коли експериментальні показники температури плавлення були відомі лише для бромідних та йодидних аналогів. З огляду на це та, беручи до уваги теоретично розраховані значення $Z_{\text{сер}}$ і експериментально одержані температури плавлення уже досліджених сполук, шляхом аналізу та екстраполяції знайдено приблизні показники температури плавлення для наступних гіпотетичних сполук: Ti_6TeCl_4 (~593 K), Ti_6SeCl_4 (~665 K), Ti_6SCl_4 (~683 K), Ti_6TeF_4 (~563 K), Ti_6SeF_4 (~660 K) і Ti_6SF_4 (~675 K).

Наведені результати дозволили зробити висновок про те, що із збільшенням величини $Z_{\text{сер}}$ при взаємозаміщеннях $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ і $\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$ відбувається (у першому наближенні) прямолінійне зростання температури плавлення та зменшення ширини забороненої зони (ΔE). Така закономірність, мабуть, є наслідком збільшення у відповідних сполуках металеві компоненти хімічного зв'язку. Зміни показників ΔE сполук $\text{Ti}_6\text{SF}_4(\text{Cl}_4, \text{Br}_4, \text{I}_4)$ від величини $Z_{\text{сер}}$ представлені на рис. 2.

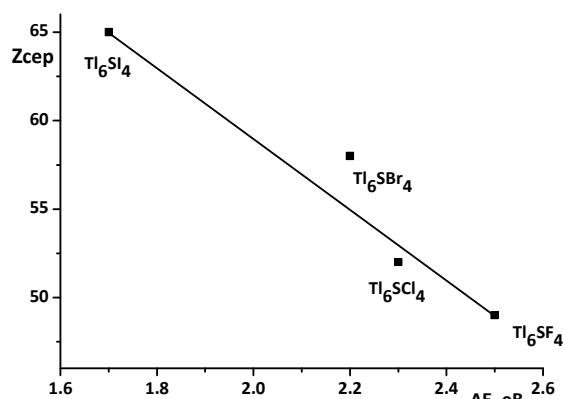


Рис 2. Зміна ширини забороненої зони (ΔE) сполук $\text{Ti}_6\text{SF}_4(\text{Cl}_4, \text{Br}_4, \text{I}_4)$ у залежності від величини $Z_{\text{сер}}$.

Обмеження розглянутих у цій роботі закономірностей тільки вищенаведеними сполуками пов'язано з тим, що на сьогодні для багатьох аналогів цього типу сполук необхідні відомості в літературі відсутні. Тому прогнозовані величини ΔE дано лише для двох сполук: Ti_6SCl_4 (~2.3 eV) і Ti_6SF_4 (~2.5 eV).

Аналіз закономірностей зміни властивостей сполук типу A_2TeC_6 (A – талій (I) і лужні метали; C – F, Cl, Br, I) показав

наступне. Взаємозаміщення $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{K}$ для бромідних і йодидних аналогів супроводжується пониженням симетрії кристалічної структури відповідних сполук. Наприклад, для бромідних аналогів кубічна симетрія ($Fm-3m$) сполук Cs_2TeBr_6 і Rb_2TeBr_6 трансформується у моноклінну ($P2_1/c$) для K_2TeBr_6 .

Виходячи із цього, ймовірним видається припущення, що натрієві та літєві аналоги зазначеного типу сполук відноситимуться до однієї із низьких сингоній (моноклінної або триклінної).

Специфічні зміни симетрії кристалічної гратки характерні у відповідному напрямку і для йодидних аналогів. Зокрема встановлено, що для йодидних сполук наведеного вище типу відбувається суттєва трансформація кристалічної структури: реалізується перехід з кубічної [$r(\text{A}^+)/r(\text{C}^-) = 0.74 \div 0.84$] до тетрагональної [$r(\text{A}^+)/r(\text{C}^-) = 0.68 \div 0.73$] та моноклінної [$r(\text{A}^+)/r(\text{C}^-) = 0.61 \div 0.67$] сингоній відповідно.

Від йодидних до флуоридних аналогів літєвих сполук закономірно збільшується температура плавлення: Li_2TeI_6 (635 K) \rightarrow Li_2TeBr_6 (870 K) \rightarrow Li_2TeCl_6 (1075 K) \rightarrow Li_2TeF_6 (1115 K). Підвищення температури плавлення спостерігається і при взаємозаміщеннях лужного металу у напрямку $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Наприклад, в йодідах: Li_2TeI_6 (635 K) \rightarrow Cs_2TeI_6 (832 K); бромідах: Li_2TeBr_6 (635 K) \rightarrow Cs_2TeBr_6 (1070 K); хлоридах Li_2TeCl_6 (1075 K) \rightarrow Cs_2TeCl_6 (1250 K) і флуоридах до 1365 K для Cs_2TeF_6 .

Загалом, найвищі показники температури плавлення прогножуються у флуоридних і найнижчі – для йодидних аналогів. Це пов'язано, вочевидь, із тим, що взаємозаміщення у сполуках галогенів у напрямку $\text{I} \rightarrow \text{F}$ супроводжується зменшенням довжини хімічного зв'язку між складовими компонентами і відповідним його зміцненням та підвищенням температури плавлення.

Розгляд сполук типу A_2TeC_6 , де A^I – талій (I), показав, що не дивлячись на специфічну електронну будову талію, вони у окремих випадках, за закономірностями зміни властивостей нагадують аналогічні сполуки, де компонентом A^I виступають лужні метали. Так, зокрема, для талійвмісних аналогів із зростанням значень $Z_{\text{сер}}$ при

переході від Tl_2TeBr_6 до Tl_2TeI_6 зменшуються показники температури плавлення і ширини забороненої зони. Залежність зміни ΔE від величини $Z_{сер}$ для сполук $Tl_2TeF_6(Cl_6, Br_6, I_6)$ представлена на рис. 3.

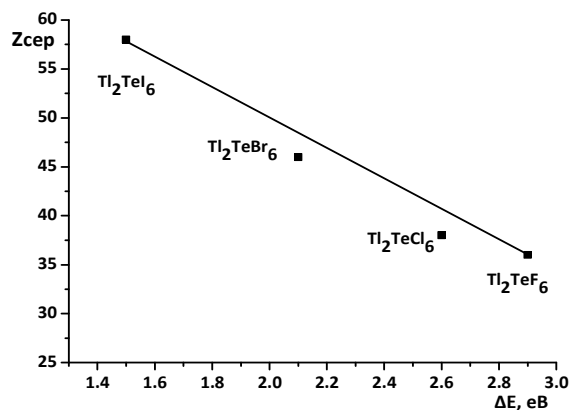


Рис. 3. Зміна ширини забороненої зони (ΔE) сполук $Tl_2TeF_6(Cl_6, Br_6, I_6)$ у залежності від величини $Z_{сер}$.

Зважаючи на те, що показники ΔE для бромідних і йодидних аналогів наведеного вище типу сполук були відомі раніше, прогноз здійснено лише для гіпотетичних сполук складів Tl_6TeF_4 і Tl_6TeCl_4 . Для них, відповідно, одержано значення ΔE 2.9 та 2.6 eV. Визначено також прогнозовані величини $T_{пл}$ для Tl_6TeF_4 (~915 K) і Tl_6TeCl_4 (~952 K).

Порівняння галогенідів талію (I) з відповідними сполуками лужних металів показало, що у переважній більшості випадків галогеніди лужних металів за величинами температури плавлення переважають аналогічні сполуки талію (I). До винятків із зазначеного слід віднести прогнозні температури плавлення гіпотетичних сполук $Li(Na, K)_2TeI_6$.

Узагальнюючи вищенаведене можна відмітити наступне. Заміни у сполуках $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ або талій (I) супроводжується збільшенням міжатомних відстаней компонентів $A^{I-III} - C^{VII}$ і посиленням іонної складової хімічного зв'язку. Водночас, міжатомні відстані $Te - C^{VII}$ дещо більші за суму ковалентних і менші від суми іонних радіусів атомів відповідних елементів, що засвідчує переважання ковалентної складової хімічного зв'язку. Загалом, наведенні заміщення не супроводжуються суттєвою зміною величин міжатомних

відстаней, що обумовлює певну стабільність комплексного іону $[TeC_6^{VII}]^{2-}$. Внаслідок цього, сполуки типу $A_2^{I(III)}TeC_6^{VII}$, у першому наближенні, можна розглядати як такі, де у якості катіону виступають елементи $A^{I(III)}$, а аніону – стабільний комплексний іон $[TeC_6^{VII}]^{2-}$.

З огляду наведених вище результатів зроблено наступні висновки:

1. Уперше розглянуто закономірності зміни температури плавлення та ширини забороненої зони низки зазначених вище типів сполук.

2. Встановлено наступні прогнозні показники:

а) температури плавлення: Tl_6TeCl_4 (~593 K); Tl_6SeCl_4 (~665 K); Tl_6SbCl_4 (~683 K); Tl_6TeF_4 (~563 K); Tl_6SeF_4 (~685 K); Tl_6SF_4 (~675 K); Tl_2TeF_6 (~915 K); Tl_2TeCl_6 (~952 K);
б) ширини забороненої зони: Tl_6SbCl_4 (~2.3 eV); Tl_6SF_4 (~2.5 eV); Tl_2TeF_6 (~2.6 eV), Tl_2TeCl_6 (~2.9 eV).

3. На основі проведених узагальнень сполуки $Tl_6SbCl_4(Br_4, I_4)$, Tl_6SeI_4 і Tl_2TeBr_6 віднесено до просторової групи $P4/mmc$, а $Tl_5Se_2Cl(Br, I)$ – до $I4/mcm$.

Список використаних джерел

- Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Kun S.V., Galagovets I.V., Barchii I.E., Sabov M.Yu. Stability Limits and Properties of Tl_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 , and Rb_2TeBr_6 . *Inorg. Mater.* 2001, 37(8), 849–852. Doi: 10.1023/A:1017903902945.
- Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Sidei V.I., Barchii I.E., Kun S.V., Kun A.V. Preparation, Stability Regions, and Properties of M_2TeI_6 ($M = Rb, Cs, Tl$) Crystals. *Inorg. Mater.* 2002, 38(8), 859–863. Doi: 10.1023/A:1019747432003.
- Зубака О.В., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Кун С.В., Крафчик С.С. Про взаємозв'язок термічної стійкості та кристалічної структури сполук $A_2TeBr_6(I_6)$, де $A = K, Rb, Cs$. *Укр. хім. журн.* 2003, 58(8), 84–88.
- Sidei V.I., Zubaka O.V., Solomon A.M., Kun S.V., Peresh E.Yu. X-ray powder diffraction studies of Tl_2TeBr_6 and Tl_2TeI_6 . *J. Alloys Compd.* 2004, 367(1-2), 115–120. Doi: 10.1016/j.jallcom.2003.08.021.
- Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Барчий І.Є., Цигика В.В., Сабов М.Ю. О диссоциации соединений $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием. *Неорган. матер.* 1997, 33(4), 428–430.
- Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Галаговец І.В. Властивості двоаніонних сполук типу Tl_6XY_4 та

- Tl_5X_2Y ($X - S, Se; Y - Br, I$). Тези доповідей XIV Української конференції із неорганічної хімії. Київ, Україна. 1996, С. 144.
7. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Gaborets N.I., Zubaka O.V., Stercho I.P., Barchii I.E. Influence of the average atomic number of the A_2TeC_6 and $A_3B_2C_9$ ($A = K, Rb, Cs, Tl(I); B = Sb, Bi; C = Br, I$) compounds on their melting point and band gap. *Inorg. Mater.* 2014, 50(1), 101–106. Doi: 10.1134/S0020168514010166.
8. Blachnik R., Dreisbach H.A., Pelzl J. The thallic chalcogenides Tl_6X_4Y ($X = Cl, Br, I; Y = S, Se$). *Mater. Res. Bull.* 1984, 19(5), 599–605. Doi: 10.1016/0025-5408(84)90127-2.
9. Doert T., Asmuth R., Böttcher P. Syntheses and crystal structures of Tl_5Se_2Cl and Tl_5Se_2Br . *J. Alloys Compd.* 1994, 209(1), 151–157. Doi: 10.1016/0925-8388(94)91090-1.
10. Beck H.P., Clicqué G., Nau H. A Study on AB_2X_5 Compounds ($A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I$). *Z. anorg. allg. Chem.* 1986, 536(5), 35–44. Doi: 10.1002/zaac.19865360505.
11. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Москва: Наука, 1971. С. 400.
12. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1975. P. 1100.
13. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: John Wiley and Sons, 2014. P.xxvi+556.
14. Tilley R.J.D. Perovskites: Structure–Property Relationships. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2016. P. 330.
15. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State.* 1997, 39(5), 695–715. Doi: 10.1134/1.1130120.
16. Bhalla A.S., Guo R., Roy R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* 2000, 4(1), 3–26. Doi: 10.1007/s100190000062.
17. 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.
18. Brown I.D. The Crystal Structure of K_2TeBr_6 . *Can. J. Chem.* 1964, 42(12), 2758–2767. Doi: 10.1139/v64-409.
19. Abrahams S.C., Ihringer J., Marsh P. Structural and Thermal Dependence of Normal-Mode Condensations in K_2TeBr_6 . *Acta Crystallogr. Sect. B* 1989, 45(1), 26–34. Doi: 10.1107/S0108768188010493.
20. Syoyama S., Osaki K., Kusanagi S. X-Ray Study of the Crystal Structure of K_2TeI_6 and the Symmetry of the Compounds of this Series. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1972, 8(2), 181–184. Doi: 10.1016/0020-1650(72)80107-7.
21. Abriel W., Ihringer J. Crystal Structures and Phase Transition of Rb_2TeBr_6 (300–12.5 K). *J. Solid State Chem.* 1984, 52(3), 274–280. Doi: 10.1016/0022-4596(84)90010-0.
22. Abriel W. Crystal Structure and Phase Transition of Rb_2TeI_6 . *Mater. Res. Bull.* 1982, 17(10), 1341–1346. Doi: 10.1016/0025-5408(82)90171-4.
23. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 . *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138(27), 8453–8464. DOI: 10.1021/jacs.6b03207.
24. Williams R.J., Dillin D.R., Milligan W.O. Structure Refinement of Potassium Chloroplatinate by Powder and Single-Crystal Methods. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1973, 29(7), 1369–1372. Doi: 10.1107/S0567740873004577.
25. Boysen H., Hewat A.W. A Neutron Powder Investigation of the Structural Changes in K_2SnCl_6 . *Acta Crystallogr. Sect. B* 1978, 34(5), 1412–1418. Doi: 10.1107/S0567740878005816.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2022.

COMPOUNDS OF THE Tl_6BC_4 AND A_2TeC_6 ($A -$ ALKALI METALS AND THALLIUM (I); $B - S, Se, Te; C - F, Cl, Br, I$) TYPES: REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTION OF THE PROPERTIES

Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Barchii I.E., Sidei V.I., Sabov M.Yu., Kozma A.A.

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

The aim of this study was to summarize the experimental information about certain physical properties of chalcogenide ternary compounds such as Tl_6BC_4 and A_2TeC_6 (where $A =$ alkali metals

and Tl (I); B = S, Se, Te; and C = F, Cl, Br, I) in depending on the average charge of the nuclei of the chemical elements from which these compounds are built, as well as the creation of reasonable prognostic models based on the found patterns in order to predict the corresponding properties of hypothetical analogues.

According to the results of the established regularities and corresponding generalizations, the predicted melting temperature has been estimated for the first time for the hypothetical ternary compounds of the compositions $Tl_6S(Se,Te)F_4$, $Tl_6S(Se,Te)Cl_4$, and $Tl_2TeF_6(Cl_6)$, and the band gaps have been obtained for the $Tl_6SF_4(Cl_4)$ and $Tl_2TeF_6(Cl_6)$ compounds.

Analysis of the regularities found for the experimentally determined crystal structures of the ternary compounds A_2TeC_6 (where A = alkali metals and Tl (I); C = halogen) crystallizing in the structural family of perovskite and its derivatives, could suggest that the compounds $Li_2(Na_2)TeBr_6$ crystallize in one of the low-symmetric syngonies (monoclinic or triclinic), which are stable for this class of compounds with a significant difference in the ionic radii of halogen and monovalent metal.

Keywords: ternary compounds; crystal structure; melting point; band gap.

References

1. Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Kun S.V., Galagovets I.V., Barchii I.E., Sabov M.Yu. Stability Limits and Properties of Tl_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 , and Rb_2TeBr_6 . *Inorg. Mater.* 2001, 37(8), 849–852. Doi: 10.1023/A:1017903902945.
2. Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Sidei V.I., Barchii I.E., Kun S.V., Kun A.V. Preparation, Stability Regions, and Properties of M_2TeI_6 (M = Rb, Cs, Tl) Crystals. *Inorg. Mater.* 2002, 38(8), 859–863. Doi: 10.1023/A:1019747432003.
3. Zubaka O.V., Peresh Ye.Yu., Sidei V.I., Kun S.V., Krafchuk S.S. Pro vzaiemozviazok termichnoi stiičnosti ta krystalichnoi struktury spolk $A_2TeBr_6(I_6)$, de A – K, Rb, Cs. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal.* 2003, 58(8), 84–88 (in Ukr.).
4. Sidei V.I., Zubaka O.V., Solomon A.M., Kun S.V., Peresh E.Yu. X-ray powder diffraction studies of Tl_2TeBr_6 and Tl_2TeI_6 . *J. Alloys Compd.* 2004, 367(1–2), 115–120. Doi: 10.1016/j.jallcom.2003.08.021.
5. Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Barchii I.E., Tsigika V.V., Sabov M.Yu. O dissotsiatsii soedinenii $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ v rasplave i fazovye ravnovesiya v sistemah s ikh uchastiem. *Neorgan. Mater.* 1997, 33(4), 428–430 (in Russ.).
6. Sabov M.Yu., Peresh Ye.Yu., Halahovets I.V. Vlastyvoisti dvoanionnykh spolk typu Tl_6XY_4 ta Tl_5X_2Y (X – S, Se; Y – Br, I). *Tezy dopovidei XIV Ukrainskoi konferentsii iz neorhanichnoi khimii.* Kyiv, Ukraina. 1996, P. 144 (in Ukr.).
7. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Gaborets N.I., Zubaka O.V., Stercho I.P., Barchii I.E. Influence of the average atomic number of the A_2TeC_6 and $A_3B_2C_9$ (A = K, Rb, Cs, Tl(I); B = Sb, Bi; C = Br, I) compounds on their melting point and band gap. *Inorg. Mater.* 2014, 50(1), 101–106. Doi: 10.1134/S0020168514010166.
8. Blachnik R., Dreisbach H.A., Pelzl J. The thallos chalcogenides Tl_6X_4Y (X = Cl, Br, I; Y = S, Se). *Mater. Res. Bull.* 1984, 19(5), 599–605. Doi: 10.1016/0025-5408(84)90127-2.
9. Doert T., Asmuth R., Böttcher P. Syntheses and crystal structures of Tl_3Se_2Cl and Tl_5Se_2Br . *J. Alloys Compd.* 1994, 209(1), 151–157. Doi: 10.1016/0925-8388(94)91090-1.
10. Beck H.P., Clicqué G., Nau H. A Study on AB_2X_5 Compounds (A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I). *Z. anorg. allg. Chem.* 1986, 536(5), 35–44. Doi: 10.1002/zaac.19865360505.
11. Bokii G.B. Kristallokhimiya (Crystal Chemistry). Moscow: *Nauka*, 1971. P. 400 (in Russ.).
12. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P. 1100.
13. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.
14. Tilley R.J.D. Perovskites: Structure–Property Relationships. Chichester (UK): *John Wiley & Sons*, 2016. P. 330.
15. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Phys. Solid State.* 1997, 39(5), 695–715. Doi: 10.1134/1.1130120.
16. Bhalla A.S., Guo R., Roy R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* 2000, 4(1), 3–26. Doi: 10.1007/s100190000062.
17. 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.

18. Brown I.D. The Crystal Structure of K_2TeBr_6 . *Can. J. Chem.* 1964, 42(12), 2758–2767. Doi: 10.1139/v64-409.
19. Abrahams S.C., Ihringer J., Marsh P. Structural and Thermal Dependence of Normal-Mode Condensations in K_2TeBr_6 . *Acta Crystallogr. Sect. B* 1989, 45(1), 26–34. Doi: 10.1107/S0108768188010493.
20. Syoyama S., Osaki K., Kusanagi S. X-Ray Study of the Crystal Structure of K_2TeI_6 and the Symmetry of the Compounds of this Series. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1972, 8(2), 181–184. Doi: 10.1016/0020-1650(72)80107-7.
21. Abriel W., Ihringer J. Crystal Structures and Phase Transition of Rb_2TeBr_6 (300–12.5 K). *J. Solid State Chem.* 1984, 52(3), 274–280. Doi: 10.1016/0022-4596(84)90010-0.
22. Abriel W. Crystal Structure and Phase Transition of Rb_2TeI_6 . *Mater. Res. Bull.* 1982, 17(10), 1341–1346. Doi: 10.1016/0025-5408(82)90171-4.
23. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 . *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138(27), 8453–8464. DOI: 10.1021/jacs.6b03207.
24. Williams R.J., Dillin D.R., Milligan W.O. Structure Refinement of Potassium Chloroplatinate by Powder and Single-Crystal Methods. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1973, 29(7), 1369–1372. Doi: 10.1107/S0567740873004577.
25. Boysen H., Hewat A.W. A Neutron Powder Investigation of the Structural Changes in K_2SnCl_6 . *Acta Crystallogr. Sect. B* 1978, 34(5), 1412–1418. Doi: 10.1107/S0567740878005816.