



HAL
open science

Experimental and theoretical study of a new pnictidehalide compound $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5.186}\text{I}_{6.814})$

Messaoud Kheit, Soumia Merazka, Mohammed Kars, Adrian Gomez Herrero,
Thierry Roisnel, Mohamed Sidoumou

► **To cite this version:**

Messaoud Kheit, Soumia Merazka, Mohammed Kars, Adrian Gomez Herrero, Thierry Roisnel, et al.. Experimental and theoretical study of a new pnictidehalide compound $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5.186}\text{I}_{6.814})$. Comptes Rendus. Chimie, 2022, 25, pp.189-203. 10.5802/crchim.191 . hal-03827508

HAL Id: hal-03827508

<https://hal.science/hal-03827508v1>

Submitted on 24 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

Comptes Rendus

Chimie

Messaoud Kheit, Soumia Merazka, Mohammed Kars, Adrian Gómez-Herrero, Thierry Roisnel et Mohamed Sidoumou

Etude expérimentale et théorique d'un nouveau composé halogène pnicture $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$

Volume 25 (2022), p. 189-203
Issue date: 12 August 2022

<https://doi.org/10.5802/crchim.191>



This article is licensed under the
CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Les Comptes Rendus. Chimie sont membres du
Centre Mersenne pour l'édition scientifique ouverte
www.centre-mersenne.org
e-ISSN : 1878-1543



Article / Full paper

Etude expérimentale et théorique d'un nouveau composé halogène pnicture $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$

Experimental and theoretical study of a new pnictidehalide compound $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$

Messaoud Kheit^a, Soumia Merazka^b, Mohammed Kars^{*, b, c},
Adrian Gómez-Herrero^d, Thierry Roisnel^e et Mohamed Sidoumou^f

^a Département de Chimie, Ecole normale supérieure, El Bachir El Ibrahimi de Kouba ENS, BP92 16006 Kouba, Alger, Algérie

^b Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene, USTHB, BP32 16111, El-Alia Bab-Ezzouar, Algérie

^c Département de Chimie, Laboratoire Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM), BP 270 Route de Soumaa, Université Blida 1, Blida, Algérie

^d Centro de Microscopia Electrónica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^e CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes), Université de Rennes 1, UMR 6226, F-35000 Rennes, France

^f Département de Physique, Laboratoire de Physique Théorique et Interaction Rayonnement Matière, BP 270 Route de Soumaa, Université Blida 1, Blida, Algérie
Courriels: messaoud.kheit@g.ens-kouba.dz (M. Kheit), soumiamerazka@gmail.com (S. Merazka), mkarsdz@yahoo.fr (M. Kars), adriangh@pdi.ucm.es (A. Gómez-Herrero), thierry.roisnel@univ-rennes1.fr (T. Roisnel), sidoumou@hotmail.com (M. Sidoumou)

Résumé. Nous avons synthétisé le composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ par la méthode de transport en phase vapeur. Sa structure est déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. L'analyse par UV-vis en mode réflectance diffuse indique un gap optique de 2,1 eV. De plus, les tests photocatalytiques ont montré l'aptitude de $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ à dégrader la rhodamine B sous la lumière du soleil. Les calculs *ab initio* utilisant le code CASTEP donnent un gap de 1,7 eV en bon accord avec celui trouvé expérimentalement.

Abstract. We synthesized the compound $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ by chemical vapour transport method. Its structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The optical band gap was determined as 2,1 eV according to UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. Furthermore, the photocatalytic experiments have shown the ability of the $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ to degrade rhodamine

* Auteur correspondant.

B (RhB) under solar light radiation. The *ab initio* calculations using the CASTEP code give a gap of 1,7 eV in good agreement with that found experimentally.

Mots-clés. Pnictidehalide, X-ray diffraction, Crystal structure, DFT, Photocatalysis.

Keywords. Halogène pnicture, Diffraction des rayons X, Structure cristalline, DFT, Photocatalyse.

Manuscrit reçu le 17 janvier 2022, révisé le 21 mai 2022, accepté le 23 mai 2022.

1. Introduction

La famille des semi-conducteurs connue sous le nom d'halogènes pnictures de cadmium et de mercure suscite encore un grand intérêt dans la recherche des matériaux pour leurs caractéristiques structurales particulières, et leurs propriétés électroniques distinctives.

Ainsi, des composés présentant de bonnes propriétés optiques et électriques sont répertoriés dans la littérature [1–9]. A ce jour, plus d'une trentaine de ces composés ternaires ($M_aZ_bX_c$) (voir Tableau S1 et Figure S1) et quaternaires (M_aZ_b) ($M_a'X_c$) [$M/M' = \text{Hg, Cd}$; $Z = \text{P, As, Sb}$; $X = \text{Cl, Br, I}$] ont été découverts. Les données principales de leurs structures cristallines sont résumées dans trois revues principales [10–12].

La principale caractéristique de ces composés polyanioniques est la présence de liaisons anion–anion ($Z-Z$), la structure de base de ces composés est ainsi catégorisée selon les différents types de fragments des atomes pnictogène Z : (1) Anions Z^{3-} séparés. (2) Anions binucléaires Z_2^{4-} . (3) Bianions Z^{3-} and Z_2^{4-} . (4) Anions Z_3^{5-} triangulaires. (5) Anions Z^- unidimensionnels infinis.

La majorité des composés halogénopnictures de mercure contiennent des atomes pnictogène de type binucléaire Z_2^{4-} dans leur charpente hôte, ceux qui contiennent les autres types sont relativement rares. Cet assemblage peut donner naissance à des charpentes de géométrie et de topologie différentes. En effet, les charpentes supramoléculaires qui sont typiques pour les atomes de mercure du fait de leur coordination linéaire sont rarement observées pour les atomes de cadmium [12]. Dans tous les cas, la charge positive de la charpente qui est composée de cations des métaux de transition et des atomes pnictogène comme des lieurs, est compensée par celle des anions hôtes.

TiO₂ est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse pour la dégradation d'une large gamme de composés organiques, en raison de son faible coût, de son efficacité et de sa grande stabilité photochimique. Toutefois le vrai obstacle à son appli-

cation étant sa large bande interdite (band gap) qui ne lui permet d'absorber que la lumière UV ($\lambda < 100$ nm), qui ne présente qu'une faible portion (4%) du spectre solaire, contrairement à la lumière visible (43%). Dans ce but, de nombreuses recherches sont menées pour le développement de nouveaux photocatalyseurs ayant une grande activité dans le visible.

En plus de leurs structures cristallines avec des géométries architecturales diverses, les composés chalcogénures métalliques possèdent aussi des bandes interdites optiques étroites, les rendant ainsi susceptibles d'être utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques à la lumière du visible [13].

La présente étude rapporte l'étude structurale, les propriétés optiques et électroniques ainsi que l'activité photocatalytique d'un nouvel halogénure d'antimoine et de mercure Hg₁₂Sb₆(Br_{5,186}I_{6,814}), en combinant une variété de techniques expérimentales (diffraction des rayons X, spectroscopie X à dispersion d'énergie, analyse par spectroscopie IR et mesure de l'activité photocatalytique sous la lumière du soleil) avec une étude théorique par la méthode DFT.

Notre composé est le deuxième halogène pnicture cristallisant dans le système triclinique après le composé Hg₁₉As₁₀Br₁₈ [14]. Cependant, à notre connaissance, il s'agit du premier à présenter un mélange d'halogènes (I et Br).

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse des cristaux

Les cristaux de Hg₁₂Sb₆(Br_{5,186}I_{6,814}) ont été préparés par la méthode classique du transport en phase vapeur (CVT) à partir d'un mélange stœchiométrique des éléments : mercure (Hg), dihalogénures de brome et de mercure (HgX₂; X = Br et I), antimoine (Sb) et diiodure (I₂).

Le mélange est broyé puis introduit dans un tube en quartz scellé sous vide; des cristaux de couleur orange sont obtenus après un chauffage à 623–673 K durant une semaine.

2.2. Microscopie électronique et spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDXS)

Dans le but de vérifier la nature des éléments présents dans le composé, une analyse chimique par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX Oxford Instruments) sur MET de plusieurs cristaux a été effectuée. Les spectres obtenus confirment la présence des quatre éléments Hg, Sb, Br et I (Figure S2).

2.3. Propriétés optiques

L'analyse par spectroscopie IR à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR) a été menée sur un spectromètre de type *Perkin Elmer (Spectrum Two)*. Les acquisitions ont été réalisées en effectuant 64 balayages entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectre de la réflectance diffuse a été enregistré avec un spectrophotomètre UV-visible de type *Specord 200 Plus* (190–1100 nm), équipé d'une sphère d'intégration *PTFE (Polytétrafluoroéthylène)*. Cette mesure permet l'obtention de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans un domaine (300–700 nm).

Les travaux de Kubelka et Munk [15,16] permettent de relier le coefficient d'absorption α à la réflectance R par l'équation : (S étant le coefficient de diffusion)

$$\alpha/S = (1 - R)^2 / 2R. \quad (1)$$

L'énergie du gap d'un composé semi-conducteur peut être reliée au coefficient d'absorption par la relation de Tauc [17] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence de vibration, E_g le gap optique et A une constante. L'exposant n est une constante qui détermine le type de transition dans un semi-conducteur ($n = 2$ pour une transition optique directe et $n = 1/2$ pour une transition optique indirecte).

2.4. Mesure de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique de ce matériau a été évaluée par la dégradation du colorant organique la rhodamine (RhB) sous la lumière du soleil.

La Rhodamine B est un colorant Xanthène largement utilisé en tant que colorant dans les industries textiles et pigment dans des préparations

pharmaceutiques. Les molécules de ce colorant sont difficilement biodégradables.

Ainsi, un mélange de 10 mg de photocatalyseur et 50 ml de solution de RhB (5 ppm), soumis à une agitation modérée est laissé dans l'obscurité pendant toute une nuit pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption. Ensuite, le mélange est mis sous irradiation solaire directe pendant 3 h et des prélèvements de 4 ml sont effectués chaque 15 mn. La photolyse des solutions (en absence de photocatalyseur) a été réalisée en parallèle avec les expériences photocatalytiques afin d'évaluer la contribution de la photolyse directe sous la même intensité solaire. Enfin, la concentration de la RhB est mesurée par un spectrophotomètre UV-visible de type *Specord 200 Plus* (190–1100 nm). Le composé parent HgI_2 (commercial), appliqué récemment comme photocatalyseur à la dégradation de la RhB sous la lumière du soleil [18], est utilisé comme référence dans les mêmes conditions.

2.5. Détermination et affinement de la structure

Les intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre *Bruker AXS* à détecteur bidimensionnel de type CCD. Le cristal étudié correspond à une *macle non-mériédrique* constituée de deux individus mis en évidence par le programme *CELL-NOW* (Bruker, 2006) avec une matrice de macle de : [-0,98 0,01 0,853 0,0025 -0,994 0,949 0,0025 0,01 0,993] obtenue par le programme *PLATON/TwinRotMat*.

Les réflexions des deux domaines ont été intégrées en utilisant le programme *SAINT*, résultant d'un total de 18 250 réflexions observées : 6423 et 6440 réflexions correspondent au premier et au deuxième domaine respectivement et 5387 réflexions communes.

Une solution préliminaire a été déterminée par méthodes directes, en utilisant le programme *Superflip* [19]. La structure finale a été affinée avec le programme *Jana2006* [20] en utilisant un fichier de type *HKL5* créée par le programme *TWINABS* (Bruker, 2006) contenant la contribution de ces deux individus.

Dans cette structure il existe six (06) positions cristallographiques indépendantes pour le mercure, trois (03) pour l'antimoine et six (06) pour les halogènes (Br/I). L'affinement montre que les atomes d'halogènes I et Br ne sont pas ordonnés et occupent

TABLE 1. Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{6,814}\text{I}_{5,186})$

Formule chimique	$\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{6,814}\text{I}_{5,186})$		
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	4416,7		
Dimension du cristal (mm^3)	$0,462 \times 0,117 \times 0,075$		
Forme cristalline	Prismatique		
Groupe d'espace	P - 1		
Z	1		
Paramètres de maille ($\text{Å}, ^\circ$)	$a = 7,7911$ (13) $b = 11,680$ (4) $c = 12,404$ (2) $\alpha = 112,758$ (16) $\beta = 99,988$ (13) $\gamma = 102,04$ (3)		
Volume (Å^3)	976,7(5)		
Densité calculée ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	7,4772		
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	61,7		
F(000)	1808		
Intervalle angulaire T ($^\circ$)	3,52/30,2		
Intervalles d'index	$-10 < h < 10$	$-16 < k < 16$	$-17 < l < 17$
Réflexions enregistrées totales	18 250		
Réflexions indépendantes	3581		
Réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	2127		
T_{\min} / T_{\max}	0,0005/0,0322		
Nombre de paramètres affinés	144		
GOF	1,34		
$(R/R_w)_{\text{obs}}$ (%)	0,0774/0,0902		
$(R/R_w)_{\text{all}}$ (%)	0,1554/0,1024		
$\Delta\rho_{\max}\Delta\rho_{\min}$ ($\text{e}^-/\text{Å}^3$)	3,09/-2,77		

les six (06) positions de manière statistique (s.o.f : $I > \text{Br}$), comme déjà observés dans quelques composés sulfohalogénures de mercure [21,22]. En fin d'affinement, la fraction en volume des composants est de : 0,519 (3) : 0,481 (3), et la carte de densité électronique est de : $\rho_{\max} = 3,09 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (localisée à 1,14 Å de X_2) et $\rho_{\min} = -2,77 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (localisée à 1,68 Å de Hg_6).

Les conditions de la collecte et le résultat de l'affinement sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les coordonnées atomiques réduites, les facteurs d'agitation thermique anisotropes et les distances interatomiques sont donnés respectivement dans les Tableaux S2, S3 et S4.

2.6. Méthode de calculs théoriques

Tous les calculs du présent travail ont été effectués par la méthode du *pseudopotentiel* [23] et des ondes

planes dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, telle qu'implémentée dans le *code CASTEP* (*Cambridge Serial Total Energy Package* [24]).

Les pseudopotentiels de type ultra-soft de *Vanderbilt* [25] sont utilisés pour modéliser les interactions entre les électrons de valence Hg : $5d^{10}6s^2$, Sb : $5s^25p^3$, Br : $4s^24p^5$, I : $5s^25p^5$ et les électrons de cœurs. La méthode d'approximation du gradient généralisée de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (*GGA-PBE*) [26] a été utilisée pour traiter les interactions électroniques d'échange-corrélation. Les états de valence à un électron de *Kohn-Sham* ont été étendus sur un ensemble d'ondes planes avec une coupure d'énergie cinétique de 500 eV. Pour le calcul des paramètres structuraux, l'intégration sur la zone Brillouin (BZ) a été réalisée à l'aide d'un maillage $4 \times 4 \times 4$ *Monkhorst-Pack* [27]. La relaxation des paramètres

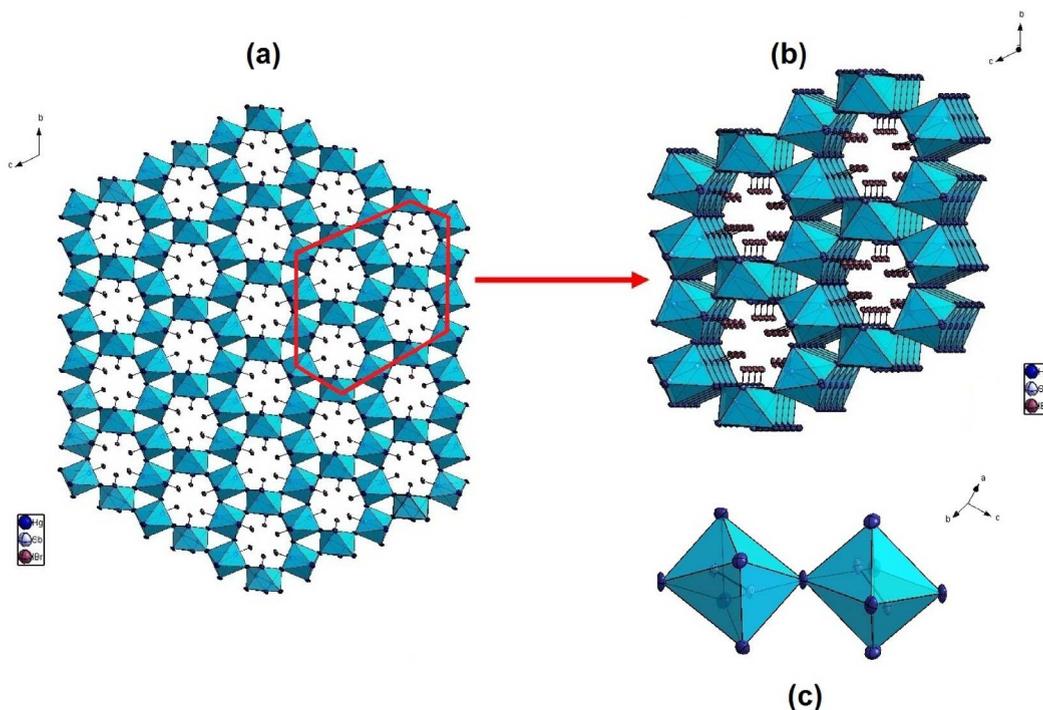


FIGURE 1. (a) Projection de la structure $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ dans le plan (b,c), montrant l'agencement en zigzag des octaèdres Sb_2Hg_6 délimitant les cavités occupées par les atomes d'halogènes, (b) Agrandissement de la partie en encadrée (en rouge), (c) La liaison anionique Sb-Sb dans les octaèdres Sb_2Hg_6 .

structuraux a été réalisée à l'aide de l'algorithme *BFGS* [28] avec les seuils suivants : la convergence d'énergie totale est de l'ordre de 10^{-6} eV/atome, la force sur chaque atome est inférieure à 5×10^{-3} eV/Å, à 10^{-2} GPa pour la pression maximale et enfin à 10^{-4} Å pour le déplacement maximal.

3. Résultats et discussion

3.1. Description de la structure

La principale caractéristique de ce composé est la présence de liaisons anion-anion (Sb-Sb). Les atomes d'antimoine entourés de trois atomes d'Hg et un atome de Sb, possèdent une coordination tétraédrique légèrement déformée. Des distances Sb-Sb [2,763(3)–2,815(3) Å] et Hg-Sb [2,626(3)–2,693(3) Å] légèrement inférieures à la somme des rayons covalents (2,82 et 2,90 Å) [29] indiquent de fortes interactions. Toutefois elles sont comparables à celles observées dans les composés halogénures

d'antimoine et de mercure ternaires [Sb-Sb = 2,650–2,816 et Hg-Sb = 2,632(4)–2,686(4) Å] [30–33] et quaternaires [Sb-Sb = 2,750(3)–2,856(4) et Hg-Sb = 2,624(1)–2,704(2) Å] [7,9,34–38]. Des angles Hg-Sb-Hg et Sb-Sb-Hg qui valent respectivement 105,75(9)–118,62(12)° et 99,00(8)–108,63(9)° indiquent des tétraèdres légèrement distordus. Les deux tétraèdres correspondant à une même liaison Sb-Sb forment un groupement octaédrique Sb_2Hg_6 .

La charpente de cette structure est ainsi formée par des octaèdres Sb_2Hg_6 reliés par les sommets qui déterminent des files parallèles agencées en zigzag dans les trois directions adoptant une structure de type ReO_3 distordue (Figure 1).

Ces files parallèles agencées en zigzag déterminent des cavités occupées par les atomes d'halogène X (X = Br et I). Ces derniers assurent ainsi la cohésion de la structure par l'intermédiaire de liaisons Hg-X (X = Br et I) en reliant de part et d'autre les groupements octaédriques Sb_2Hg_6 .

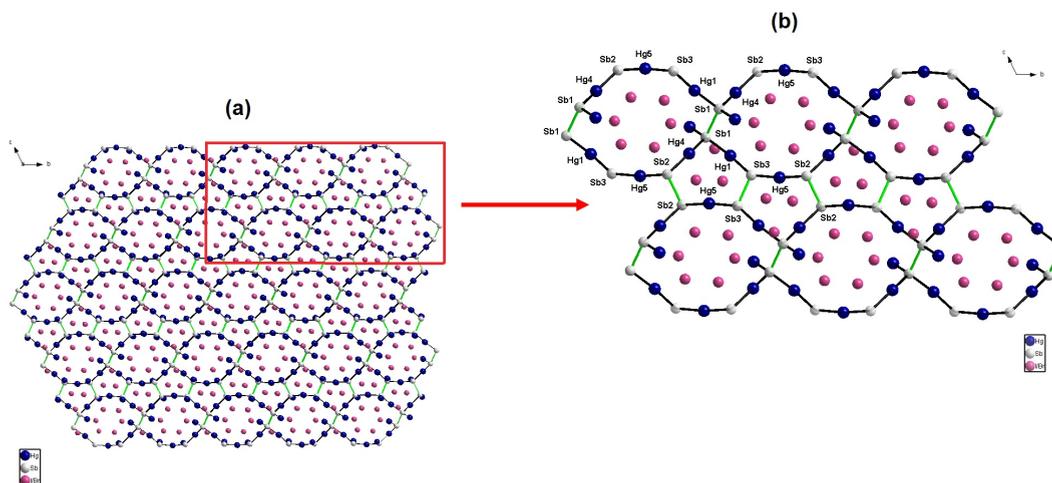


FIGURE 2. (a) Branches polymères 2D dans le plan (a,c), résultat de l'interconnexion des liaisons Hg–Sb–Hg (en forme d'arc) via des liaisons Sb–Sb, (b) Agrandissement de la partie en encadrée (en rouge).

Comme pour la plupart des composés halogénopnictures de mercure, les atomes Hg peuvent adopter des coordinations variées : linéaire, tétraédrique ou octaédrique.

Dans cette structure les atomes d'Hg occupent six (06) positions cristallographiques indépendantes. La moitié des atomes de mercure (Hg_1 , Hg_4 et Hg_5) est entourée de deux (02) atomes de Sb avec des angles de liaisons Sb–Hg–Sb qui dévient de la linéarité [$158,24(8)$ – $171,69(10)^\circ$]; ceci est typique des composés chalcogénides au mercure Hg^{2+} [39]. L'autre moitié des atomes de mercure (Hg_2 , Hg_3 et Hg_6) est entourée d'un seul atome de Sb et de trois (03) atomes d'halogène X dans une configuration tétraédrique légèrement déformée (Figure S3).

Des distances Hg–X ($X = I, Br$) varient sur un large intervalle entre 2,662(3) et 3,455(4) Å (distances $< 3,5$ Å) (Tableau S3) selon le nombre d'atomes d'halogène voisins. Les courtes distances Hg–X (Br/I) correspondent aux atomes d'Hg (Hg_2 , Hg_3 et Hg_6) adoptant une coordination tétraédrique. Ces distances sont proches de celles observées dans les halogénures de mercure correspondant HgX_2 ($X = I, Br$) ($Hg-I = 2,63$ – $2,80$ Å et $Hg-Br = 2,72$ Å) [40–43], et Hg_2X_2 ($Hg-I = 2,72661(17)$ Å et $Hg-Br = 2,71$ Å) [44, 45], indiquant de fortes liaisons covalentes. Quant aux plus grandes distances Hg–X (Br/I) elles correspondent aux atomes d'Hg (Hg_1 , Hg_4 et Hg_5), et concernent les atomes d'halogènes complétant la sphère de coordination de ces atomes d'Hg. Ces dis-

tances qui correspondent aux interactions secondaires dans les halogénures de mercure correspondant HgX_2 , restent toutefois proches de la somme des rayons de Van der Waals [$Hg = 1,7$ Å, $Br = 1,91$ Å et $I = 2,15$ Å donc $Hg-I = 3,85$ Å et $Hg-Br = 3,61$ Å] [29], indiquant le caractère ionique de ces liaisons. Le nombre de ces liaisons semble jouer un rôle important pour la formation et la stabilisation des composés halogènes pnictures [12].

Dans cette structure, la moitié des atomes d'Hg (Hg_1 , Hg_4 et Hg_5) alterne avec les atomes Sb selon des liaisons Hg–Sb–Hg en forme 'd'arc' pour constituer une branche polymère 1D le long de l'axe a. Ces branches sont pontées par des liaisons anioniques Sb–Sb conduisant à la formation de couches 2D selon le plan (ac) (Figure 2). Enfin, la superposition de ces couches 2D le long de l'axe b via des liaisons Hg–Sb qui concernent l'autre moitié des atomes d'Hg (Hg_2 , Hg_3 et Hg_6), permet de concevoir une charpente 3D.

Ainsi, dans cette charpente 3D, les files parallèles des octaèdres Sb_2Hg_6 agencées en zigzag délimitent deux types de cavités de forme triangulaire et hexagonale de taille plus importante. Le diamètre interne de la cavité hexagonale qui est occupée par les atomes d'halogènes est autour de 6,7 Å (il est défini à partir des plus courtes distances entre les atomes de mercure opposés). L'autre cavité triangulaire vide possède un diamètre autour de 3,8 Å (Figure 1b).

Dans cette structure une forte agitation thermique (ADP's) des atomes Hg est observée selon la direc-

TABLE 2. Analyse de la population de Mulliken

	<i>s</i>	<i>P</i>	<i>d</i>	Totale	Charge
Hg	1,20–1,30	0,83–0,94	9,94–9,95	12,03–12,15	+0,20/+0,23
Sb	1,71–1,75	3,36–3,40	0,00	5,09–5,12	–0,02/–0,03
X	1,57–1,65	5,18–5,34	0,00	6,64–6,95	–0,15/–0,27
Liaisons	Hg–Sb	Sb–Sb	Hg–X		
Populations	0,81–0,92	0,85–0,89	–0,15/+0,35		
d_{Calc} (Å)	2,616–2,693	2,714–2,759	2,699–2,930		
d_{Exp} (Å)	2,622(3)–2,693(3)	2,763(3)–2,815(3)	2,662(3)–2,958(5)		
Ionicité <i>f</i>	0,209–0,08	0,161–0,116	0,843–≈1		

X = Br/I; d_{Calc} par défaut < à 3 Å.

tion U_{11} pour les atomes de mercure Hg₁, Hg₄ et Hg₅ et selon la direction U_{22} pour les atomes Hg₂, Hg₃ et Hg₆ (Tableau S2). Pour les atomes d'halogènes elle est observée pour les atomes X₂, X₅ et X₄ selon respectivement les mêmes directions. Cette agitation semble orientée vers l'espace vacant formé par l'agencement des octaèdres Sb₂Hg₆.

Le calcul des différentes valences de liaison (*BVS*), utilisant la formule empirique de *Brown and Altermatt* [46–48] conduit aux valeurs moyennes des charges des ions :

Hg (2,66), Sb (2,29) et I/Br (0,98) (Tableau 2) et confirme le degré d'oxydation attendu pour les différents ions dans la structure Hg²⁺, Sb²⁻ et (I/Br)⁻. L'introduction des distances interatomiques relativement longues (> à 3 Å) et correspondant à la deuxième sphère de coordination peut expliquer les valences un peu élevées des atomes d'Hg. L'équilibre des charges dans ce composé peut ainsi s'écrire : Hg₁₂²⁺Sb₆²⁻(Br/I)₁₂⁻.

3.2. Mesure des propriétés optiques

3.2.1. Analyse par spectroscopie ATR-FTIR et UV-visible

L'analyse par spectroscopie IR à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR) de l'échantillon cristallin est représentée dans la Figure S4. Le spectre *ATR-FTIR*, ne montre pas d'absorption importante dans le moyen IR entre 4000 et 400 cm⁻¹ (2,5–25 μm), ce qui permet d'envisager ce type de matériau comme candidat pour des applications dans le domaine des télécommunications et multimédias [49,50]. La caractérisation par

spectrophotométrie en réflectance diffuse UV-visible de cet halogène pnicture révèle la présence d'une bande d'absorption optique dans le domaine du visible autour de 570 nm qui correspond à la couleur orange des cristaux, et d'un gap optique de l'ordre de 2,1 eV, qui suggère un caractère semi-conducteur de ce composé dont la transition est indirecte (Figure 3). La valeur de l'énergie de ce gap est inférieure à celle des binaires Hg₂I₂ (2,4 eV), Hg₂Br₂ (2,6 eV) et HgBr₂ (3,65 eV) [51,52]; mais supérieure à celle mesurées dans les composés halogénopnictures ternaires et quaternaires (1,23–2,05 eV) [6,7,9,13,36,53]. Enfin, il convient de noter que la valeur de ce gap est très proche de celle de HgI₂ (2,1 eV) [18].

3.2.2. Energie des bandes de valence et de conduction

Le potentiel des bords des bandes de valence (E_{VB}) et de conduction (E_{CB}) peuvent se calculer comme suit [54,55] :

$$E_{\text{VB}} = \chi - E^{\text{C}} + 0,5E_{\text{g}} \quad (3)$$

et

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

χ étant l'électronégativité absolue du composé, exprimée comme la moyenne géométrique des électronégativités absolues des atomes le constituant :

$$\chi = (\chi_{\text{Hg}}^{12} \cdot \chi_{\text{Sb}}^6 \cdot \chi_{\text{Br}}^{5,186} \cdot \chi_{\text{I}}^{6,814})^{1/30} = 5,68 \text{ eV.} \quad (5)$$

E^{C} est l'énergie potentielle des électrons libres à l'électrode à hydrogène standard (~4,5 eV) et E_{g} est l'énergie de gap de l'halogène pnicture.

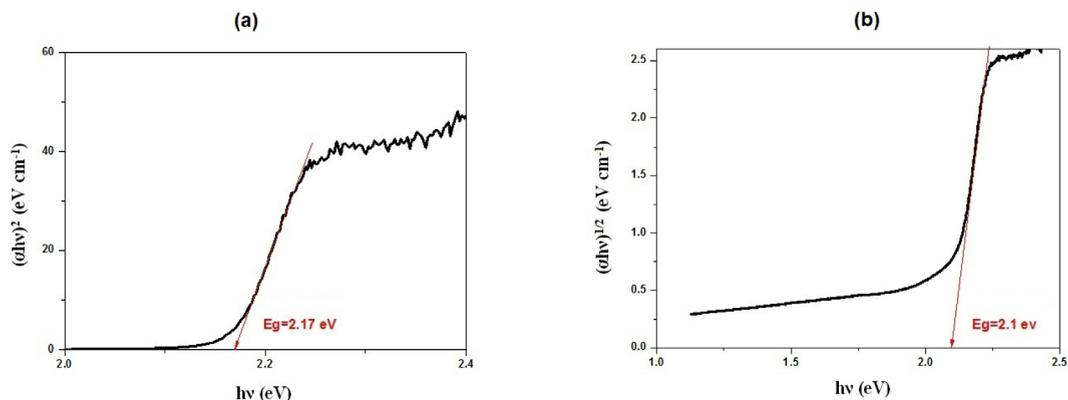


FIGURE 3. Détermination de l'énergie du gap du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$. (a) Cas d'une transition directe, (b) Cas d'une transition indirecte.

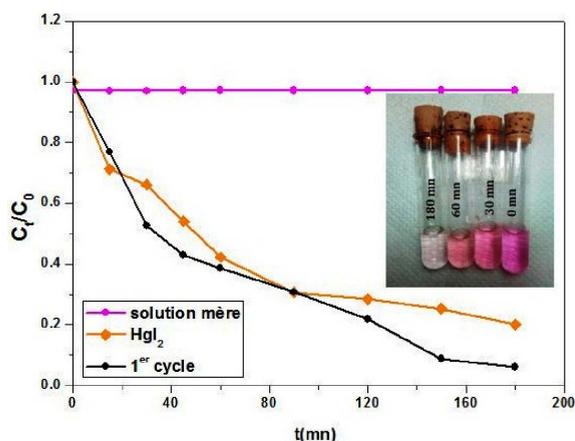


FIGURE 4. Cinétique de la photodégradation de la RhB sous irradiation solaire par les photocatalyseurs : $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ et HgI_2 .

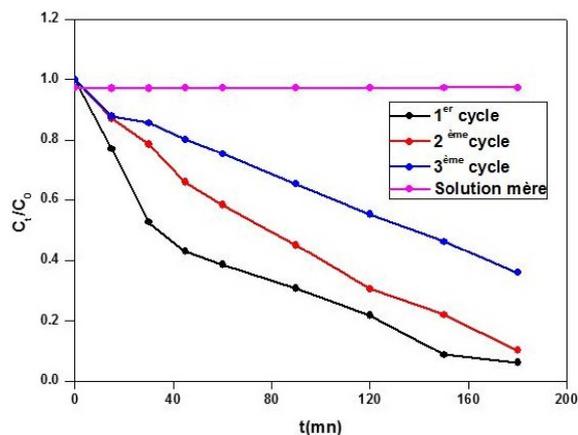


FIGURE 5. Représentation des trois cycles de la photodégradation de la RhB par le semi-conducteur $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$.

3.3. Propriétés photocatalytique

Comparé à HgI_2 , dont le taux de dégradation de la RhB après 30 mn d'exposition au soleil est de l'ordre de 30%, un taux de plus de 50% est observé avec notre composé pour le même temps d'exposition, et une décoloration presque totale après une durée de 180 mn d'exposition au soleil (Figure 4).

Le modèle de *Langmuir-Hinshelwood* a été utilisé pour le suivi de la cinétique de la réaction de photodégradation :

$$\ln(C_0/C) = k \cdot t. \quad (6)$$

Celle-ci suit un modèle de pseudo-premier ordre C et C_0 étant respectivement les concentrations finales et initiales.

L'activité photocatalytique du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ est meilleure que celle de HgI_2 , avec des constantes apparentes de dégradation respectives de 0,882 et 0,546 h^{-1} (Figure S5).

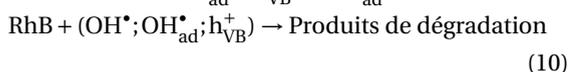
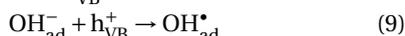
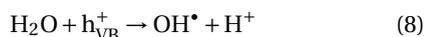
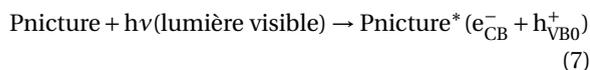
Trois cycles successifs de dégradation ont été effectués avec l'halogène pnicture afin de mesurer la stabilité et l'efficacité du photocatalyseur. Pour le deuxième cycle cette efficacité est restée identique, mais elle a légèrement chuté pour le troisième cycle donnant un taux de dégradation de l'ordre de 70% (180 mn) (Figure 5).

3.3.1. Mécanisme de la photodégradation

La décomposition de la RhB suit un mécanisme très connu. Ainsi lors de l'irradiation par la lumière du soleil d'un semi-conducteur les paires électrons/trous (e^-/h^+) générées sont utilisées dans le processus d'oxydation et de réduction de la RhB.

L'énergie des niveaux E_{LUMO} et E_{HOMO} de la RhB sont respectivement de $-1,10$ eV et $1,14$ eV. Dans $Hg_{12}Sb_6(Br_{5,186}I_{6,814})$, le bord de la bande de valence (VB) située à environ $0,095$ eV vs ENH, n'est pas plus négatif que le potentiel redox de $O_2/O_2^{\bullet-}$ ($-0,33$ V), alors que le bord de la bande de conduction (CB) située à environ $2,265$ eV vs ENH, est plus positif que le potentiel redox de OH^{\bullet}/OH^- ($1,99$ V). L'électron dans la CB ne peut donc pas réagir avec les molécules oxygène pour produire les radicaux anions superoxyde O_2^- , et par conséquent le processus de réduction ne peut avoir lieu. D'autre part les trous photogénérés (h^+) peuvent à la fois oxyder le colorant et réagir avec H_2O et OH^- pour former un radical hydroxyle (OH^{\bullet}) qui possède un fort potentiel oxydant pour la dégradation d'un tel colorant toxique. Toutefois une bonne partie des paires électrons/trous (e^-/h^+) se recombine, ce qui diminue le rendement de la réaction.

La décomposition de la RhB (Figure 6) peut ainsi être décrite selon le mécanisme qui suit :



$Pnicture^*$ représente l'état excité du composé pnicure; e_{CB}^- électrons photoexcités dans la CB; h_{VB}^+ trous photogènes; OH^{\bullet} Radical hydroxyde et OH_{ad}^{\bullet} ion hydroxyde adsorbée.

3.4. Propriétés électroniques

La structure des bandes d'énergie, les densités totales et partielles d'états ainsi que l'analyse de la population de Mulliken peuvent fournir des informations microscopiques sur diverses propriétés des matériaux et ainsi mettre en évidence leurs éventuelles applications potentielles.

3.4.1. Densités d'états (DOS et PDOS)

Pour plus d'informations sur la nature de l'impulsion orbitale des états électroniques dans le spectre d'énergie et un aperçu du caractère des liaisons chimiques interatomiques, nous avons calculé la densité totale d'états (TDOS) et la densité atomique (PDOS) projetée en Figure S6 pour le composé étudié dans la gamme énergétique de -20 à 15 eV.

L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE sous-estime le gap autour de $1,70$ eV (Figure 7), comparée à la valeur expérimentale de $2,1$ eV. La bande de conduction (BC) et celle de valence (BV) ont des formes plutôt aplaties, ce qui est très fréquent dans ce genre de composés impliquant de faibles interactions entre la sous-structure hôte et les atomes d'halogènes invités. On note aussi que le bas de la BC est plus dispersé que le haut de la BV.

La BC dans le domaine $2,00$ et $5,00$ eV, est formée essentiellement par les états électroniques Hg-6s, avec une faible contribution des orbitales 's' et 'p' des atomes Sb et X (Br/I). La BV entre $-15,00$ et $-7,00$ eV, est composée par les états Sb-5s ainsi que des orbitales 'p' des atomes d'halogènes, alors qu'entre $-7,00$ et $-5,00$ eV, elle est composée par la contribution des états Hg-5d et Sb-5p. La partie supérieure à partir de -5 eV jusqu'au niveau de Fermi quant à elle contient les états Sb-5p ainsi que des orbitales 'p' des atomes X (Br/I), avec une petite contribution des états Hg-6s. On peut ainsi en conclure que l'absorption optique est principalement attribuée aux transitions de charge des états Sb-5p ainsi que des orbitales 'p' des atomes X (Br/I) vers les états Hg-6s.

3.4.2. Analyse de population de Mulliken

L'analyse de population de Mulliken (PMA) [56] est un outil important couramment utilisé pour caractériser la distribution de la charge électronique dans une molécule et pour déterminer la nature de la liaison interatomique d'une paire d'atomes spécifique. En particulier, la population de liaisons (chevauchement), qui est l'un des paramètres essentiels tirés de cette technique, est un grand critère quantitatif pour étudier la force et la nature de la liaison entre une paire d'atomes voisins dans les matériaux. Selon Segall *et al.* [57], une valeur positive (négative) de la population de chevauchement indique des états

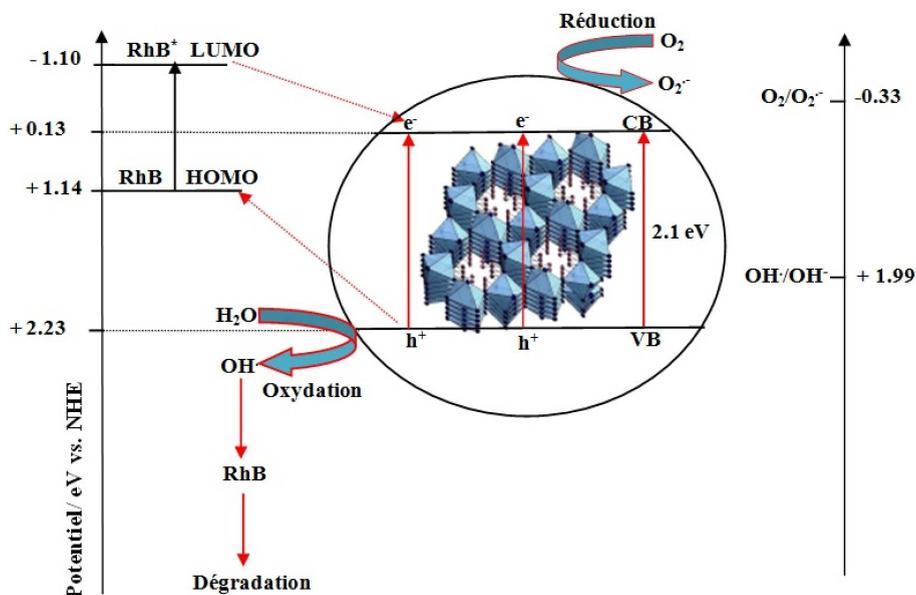


FIGURE 6. Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène de la RhB par le semi-conducteur $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$.

de liaison (anti-bonding). Une valeur de zéro de la population de liaisons implique une liaison ionique idéale et une valeur supérieure à zéro indique la présence d'un degré de covalence.

En effet, les valeurs de populations de Mulliken calculées via le code de CASTEP, sont résumées dans le Tableau 2. À partir de ces résultats, il est clair que les liaisons Hg-Sb et Sb-Sb possèdent un caractère fortement covalent, comparées aux faibles interactions des liaisons Hg-X (Br/I), selon l'ordre Hg-Sb > Sb-Sb > Hg-X (Br/I). Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Cette population de recouvrement (PMA) peut aussi refléter le degré ou la tendance d'ionicté des liaisons, cette dernière peut être calculée comme suit [58] :

$$f_h = 1 - e^{-|P_c - p|/p} \quad (12)$$

P représente la population de recouvrement, P_c la population de recouvrement dans le cas d'une liaison purement covalente (P_c est présumée égale à 1).

Des valeurs de $f_h = 0$ ou 1, indiquent des natures de liaisons purement covalentes ou ioniques.

Selon le Tableau 2, le fort degré d'ionicté indique de faibles interactions Hg-X (Br/I) dont les liaisons semblent totalement ioniques, contrairement

aux fortes interactions existantes entre Hg-Sb et Sb-Sb qui se traduisent ainsi par un faible degré d'ionicté et un degré élevé de covalence. Ceci confirme la nature mixte covalente-ionique des liaisons qui caractérisent ce composé halogène pnicture.

3.4.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont calculées dans la gamme de 0 à 20 eV, en utilisant une correction du scissor (l'opérateur ciseau) de 0,466 eV implanté dans le code CASTEP. Il s'agit d'une correction empirique appliquée aux énergies de gap sous-estimées par l'approximation DFT du Gradient Généralisé (GGA-PBE), pour porter la valeur du gap vers la valeur expérimentale par un décalage rigide de la bande de conduction.

Les paramètres optiques de ce composé à savoir le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient de réflectivité, etc., peuvent être calculés à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence et étroitement liée à la structure de la bande électronique.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (13)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique qui est exprimée comme les éléments de la matrice de momentum entre les états électroniques

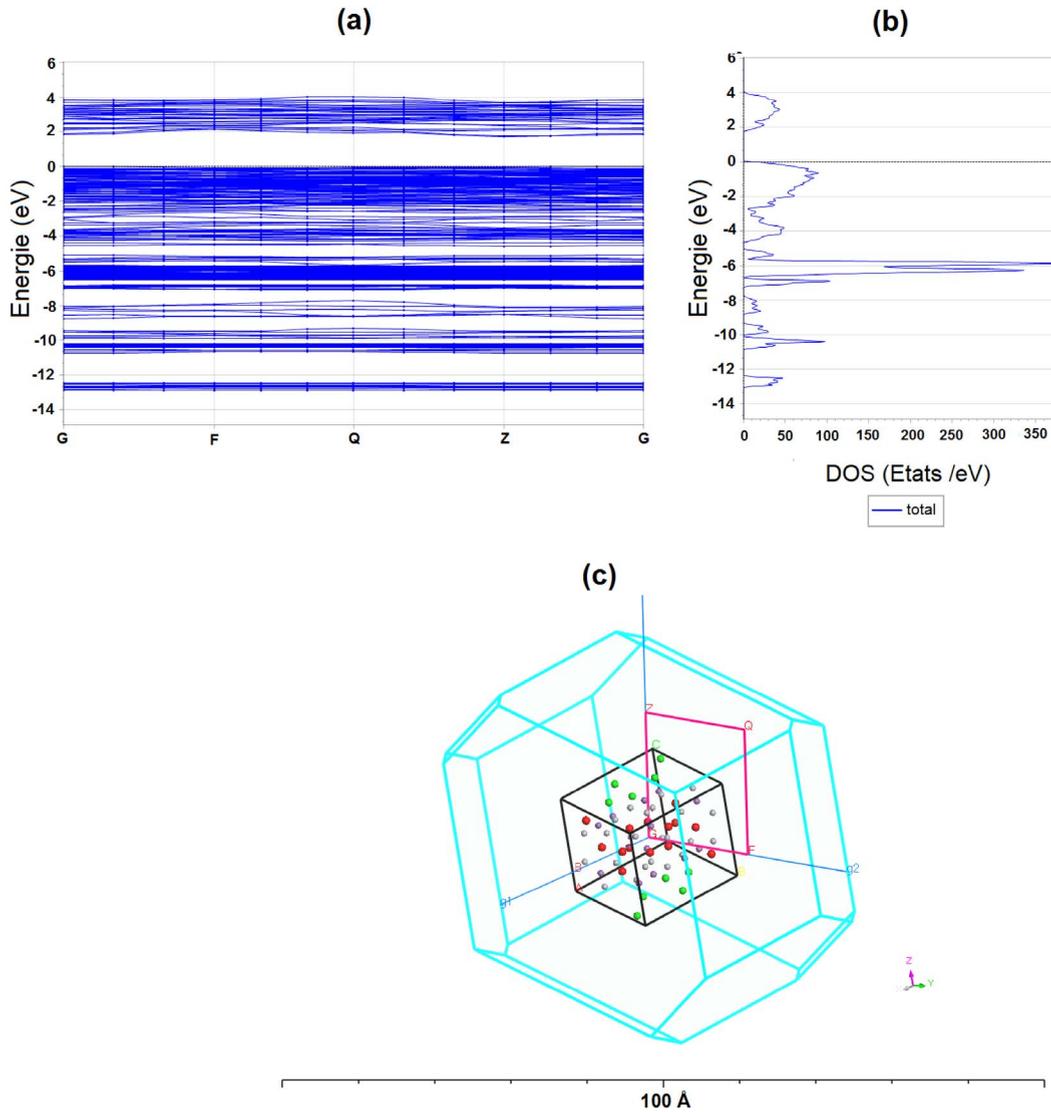


FIGURE 7. (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale DOS, (c) Première zone de Brillouin du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$.

occupés et inoccupés, et la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ qui se dérive de la partie imaginaire par les relations de Kramers–Kronig, peuvent être obtenues directement à l'aide du manuel *CASTEP de Materials Studio*.

La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (Figure 8a) atteint une valeur maximale de 3,99 eV, résultat du transfert des électrons de valences extrêmes des états Sb-5*p* ainsi que des orbitales '*p*' des atomes X (Br/I) à la première bande de conduction des états Hg-6s.

Dans la zone à haute énergie, la valeur de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est très faible.

La courbe de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ décroît rapidement à partir de 2,60 eV, puis devient négative pour atteindre un minimum à 5,23 eV. Une croissance de cette courbe est ensuite observée au-delà du niveau zéro, mais comme pour $\varepsilon_2(\omega)$, les valeurs dans la zone à haute énergie restent faibles. $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ approchent des valeurs nulles autour de 11,5 eV, indiquant la limite de la présence de l'effet diélec-

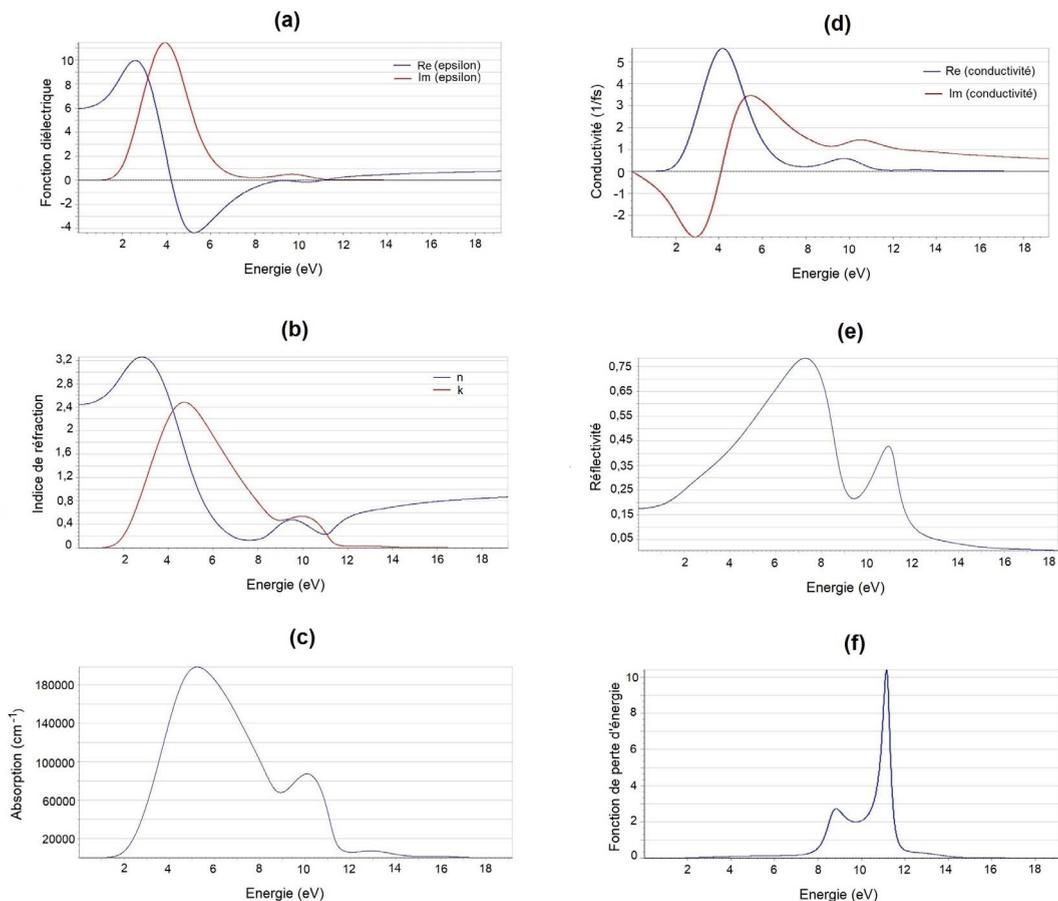


FIGURE 8. Propriétés optiques du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$. (a) La partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, (b) L'indice de réfraction et coefficient d'extinction, (c) Spectre d'absorption, (d) La réflectivité, (e) Fonction de perte d'énergie.

trique après cette valeur dans la région de l'ultra-violet. Ceci correspond à une énergie pour laquelle une chute brutale de l'absorption et de la réflectivité (Figure 8c et e) est observée, ainsi que l'apparition du premier pic de la fonction perte d'énergie (Figure 8f). La constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles, vaut 6,00. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont représentés sur la Figure 8b. En général, la partie réelle n est liée à la dispersion, alors que la partie imaginaire k est directement liée au coefficient d'absorption. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 2,42, ce dernier est calculé à partir de la fonction diélectrique $\epsilon(0)$ par la relation.

$$n(0) = \sqrt{\text{Re} \epsilon(0)}. \quad (14)$$

Celui déduit à partir de la courbe de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie est autour de 2,44, cette valeur augmente pour atteindre sa valeur maximale d'environ 3,26 dans la région du visible à 2,85 eV. Le spectre de $n(\omega)$ décroît fortement avec la croissance de l'énergie du photon pour atteindre une valeur minimale de 0,128. La valeur du maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ quant à elle est localisée à l'énergie 4,72 eV. L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Le spectre d'absorption linéaire calculé $\alpha(\omega)$ (Figure 8c), montre qu'il y a absorption dans l'UV et le visible. Le seuil d'absorption com-

mence à partir d'environ 2 eV, et correspond aux transitions des états électroniques (p) de Sb et X (Br/I) aux états (s) de Hg.

On observe deux pics, un premier à 5,22 eV et un deuxième moins important à 10,1 eV, ce composé montre plutôt un bon coefficient d'absorption dans la région 4–7 eV.

Ce seuil d'absorption diminue dans la région de haute énergie où l'absorption est très faible pour l'énergie des photons supérieure à 14 eV, caractère typique des semi-conducteurs.

Les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique sont représentées par la Figure 8d. Lorsque l'énergie du photon est inférieure à 1 eV la conductivité est nulle, puis elle augmente pour atteindre une valeur maximale de $5,60 \text{ f}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour une énergie de 4,21 eV, pour diminuer et enfin s'annuler autour de 11 eV.

La réflectivité (Figure 8e) calculée est inférieure à 20% à plus basse énergie, elle augmente avec l'énergie du photon pour atteindre une valeur maximale (supérieure à 70%) égale à 78,4% à 7,36 eV dans la région de l'ultraviolet. La fonction électronique de perte d'énergie $L(\omega)$ (Figure 8f) décrit la perte d'énergie d'un électron traversant dans un matériau. Le pic principal qui est autour de 11,1 eV correspond à la fréquence de plasma.

4. Conclusions

En conclusion, l'étude structurale par diffraction des rayons X du nouvel halogénure d'antimoine et de mercure $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$, montre une charpente formée par des octaèdres Sb_2Hg_6 en files parallèles agencées en zigzag adoptant une structure de type ReO_3 distordue, et déterminant des cavités occupées par les atomes d'halogène I/Br.

La spectrophotométrie en réflectance diffuse UV-visible révèle la présence d'une bande d'absorption optique dans le domaine du visible autour de 570 nm, et d'un gap optique de l'ordre de 2,1 eV qui suggère un caractère semi-conducteur de ce composé.

L'activité photocatalytique par la dégradation du colorant organique la rhodamine (RhB) sous la lumière du soleil, montre une décoloration presque totale après une exposition de 180 mn, et une efficacité pour un troisième cycle de l'ordre de 70%.

Par ailleurs, l'étude des densités d'états (DOS) confirme le caractère semi-conducteur de ce composé et permet de conclure que l'absorption optique est principalement attribuée aux transitions de charge des états $\text{Sb-5}p$ ainsi que des orbitales ' p ' des atomes X (Br/I) vers les états Hg-6s.

L'analyse de population de Mulliken (PMA) montre la nature mixte covalente-ionique des liaisons qui caractérisent ce composé halogène pnicture.

L'étude des propriétés optiques indique que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique atteint une valeur maximale de 3,99 eV, alors que la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(\omega)$ vaut 6. L'indice de réfraction statique $n(0)$ augmente pour atteindre une valeur maximale d'environ 3,26 dans la région du visible à 2,85 eV, et la valeur du maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ quant à elle est localisée à l'énergie 4,72 eV. Le spectre d'absorption linéaire calculé $\alpha(\omega)$ montre qu'il y a absorption dans l'UV et le visible avec un bon coefficient d'absorption dans la région 4–7 eV. La conductivité atteint une valeur maximale de $5,60 \text{ f}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour une énergie de 4,21 eV, pour diminuer et enfin s'annuler autour de 11 eV.

La réflectivité augmente avec l'énergie du photon pour atteindre une valeur maximale égale à 78,4% à 7,36 eV dans la région de l'ultraviolet, et le pic principal de la fonction électronique correspondant à la fréquence plasma de perte d'énergie $L(\omega)$ est autour de 11,1 eV.

Conflit d'intérêt

Les auteurs n'ont aucun conflit d'intérêt à déclarer.

Remerciements

Nos remerciements vont au Professeur L. Carlos Otéro-Díaz du Département de chimie Inorganique de l'Université Complutense de Madrid pour son aide très précieuse.

Données supplémentaires

Un complément d'informations est disponible sur le site internet de la revue en suivant le lien <https://doi.org/10.5802/crchim.191> ou auprès de l'auteur.

CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) contient les données cristallographiques supplémentaires pour cet article. Ces données peuvent être obtenues gratuitement auprès du Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request.cif/Fachinformationzentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Allemagne, en indiquant le numéro de dépôt CSD-2141650.

Références

- [1] A. V. Olenev, O. S. Oleneva, M. Lindsjo, L. A. Kloo, A. V. Shevelkov, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3201-3208.
- [2] K. A. Kovnir, M. M. Shatruk, L. N. Reshetova, I. A. Presniakov, E. V. Dikarev, M. Baitinger, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baenitz, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 957-968.
- [3] K. A. Kovnir, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, W. Schnelle, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8786-8793.
- [4] A. Rebbah, J. Yazbeck, R. Lande, A. Deschanvres, *Mater. Res. Bull.*, 1981, **16**, 525-533.
- [5] J. Beck, S. Hedderich, K. Köllisch, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5847-5850.
- [6] J. P. Zou, G. C. Guo, W. T. Chen, X. Liu, M. L. Fu, Z. J. Zhang, J. S. Huang, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6365-6369.
- [7] J. P. Zou, Y. Li, M. L. Fu, G. C. Guo, G. Xu, X. H. Liu, W. W. Zhou, J. S. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **7**, 977-984.
- [8] J. P. Zou, D. S. Wu, S. P. Huang, J. Zhu, G. C. Guo, J. S. Huang, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 805-811.
- [9] J. P. Zou, Y. Li, Z. J. Zhang, G. C. Guo, X. Liu, M. S. Wang, L. Z. Cai, Y. B. Lu, J. S. Huang, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7321-7325.
- [10] H. Rebbah, A. Rebbah, *J. Solid State Chem.*, 1994, **113**, 1-8.
- [11] A. V. Shevelkov, M. M. Shatruk, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2001, **113**, 337-352.
- [12] T. A. Shestimerova, A. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, **87**, 28-48.
- [13] L. Nie, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, **4**, 1953-1962.
- [14] J. P. Zou, L. Z. Zhang, G. S. Zeng, X. B. Luo, Q. Peng, *Chin. J. Struct. Chem.*, 2011, **30**, 1827-1832.
- [15] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 1931, **12**, 593-601.
- [16] W. H. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, New York, 1974, 62-65 pages.
- [17] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, London & New York, 1974.
- [18] J. Tang, D. Li, Z. Feng, C. Long, *J. Alloys Compounds*, 2015, **653**, 310-314.
- [19] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 786-790.
- [20] V. Petříček, M. Dušek, *JANA2006, Structure Determination Software Programs*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [21] N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, D. Y. Naumov, S. V. Borisov, V. I. Vasil'ev, B. G. Nenashv, *J. Struct. Chem.*, 2005, **46**, 641-646.
- [22] N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, D. Y. Naumov, S. V. Borisov, V. I. Vasil'ev, B. G. Nenashv, *J. Struct. Chem.*, 2006, **47**, 312-317.
- [23] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.*, 2005, **220**, 567-570.
- [24] Materials Studio CASTEP Manual@Accelrys, 2010, <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>.
- [25] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 7892-7895.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3898.
- [27] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B*, 1977, **16**, 1748-1749.
- [28] T. H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9768-9774.
- [29] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [30] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**, 331-335.
- [31] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.*, 1992, **98**, 133-136.
- [32] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, **620**, 389-392.
- [33] J. Beck, S. Hedderich, U. Neisel, *J. Solid State Chem.*, 2000, **154**, 350-355.
- [34] J. Beck, U. Neisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, **627**, 2016-2022.
- [35] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 47-50.
- [36] X. M. Jiang, Z. B. Yan, D. Liu, K. F. Wang, G. C. Guo, S. Z. Li, J. M. Liu, *Chem. Asian. J.*, 2014, **9**, 2872-2879.
- [37] A. Olenev, A. I. Baranov, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **2**, 547-553.
- [38] J. P. Zou, S. P. Guo, X. M. Jiang, G. N. Liu, G. C. Guo, J. S. Huang, *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 1717-1721.
- [39] K. Aurivillius, *Ark. Kemi.*, 1965, **24**, 151-187.
- [40] V. I. Pakhomov, A. V. Goryunov, I. N. Ivanova-Korni, A. A. Boguslavskii, R. S. Lotfullin, *Zh. Neorg. Khim.*, 1990, **35**, 2476-2578.
- [41] M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 2003, **86**, 1410-1422.
- [42] M. Hostettler, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. B*, 2002, **58**, 914-920.
- [43] D. Schwarzenbach, H. Birkedal, M. Hostettler, P. Fischer, *Acta Crystallogr. B*, 2007, **63**, 828-835.
- [44] E. Dorm, *J. Chem. Soc. D*, 1971, 466-467.
- [45] M. Kars, T. Roisnel, V. Dorcet, A. Rebbah, L. C. Otero-Diaz, *Acta Crystallogr. E*, 2012, **68**, article no. i11.
- [46] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B*, 1985, **41**, 244-247.
- [47] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. B*, 1991, **47**, 192-197.
- [48] C. Hormillosa, S. Healy, T. Stephen, I. D. Brown, *Bond Valence Calculator*, McMaster University, Canada, 1993, http://www.CCP14.ac.uk/solution/bond_valence/.
- [49] J. A. Harrington, *Infrared Fibers and Their Applications*, SPIE Press, Bellingham, 2004.
- [50] D. Marchese, M. De Sario, A. Jha, A. K. Kar, E. C. Smith, *J. Opt. Soc. Am.*, 1998, **15**, 2361-2370.
- [51] M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [52] M. Daviti, K. M. Paraskevopoulos, *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34**, 381-388.
- [53] J. P. Zou, S. L. Luo, X. H. Tang, M. Li, A. Q. Zhang, Q. Peng, G. C. Guo, *J. Alloys Compounds*, 2011, **509**, 221-225.
- [54] M. A. Butler, D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 228-232.

- [55] G. Dai, J. Yu, G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 15519-15524. [58] W. Tian, H. Chen, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, article no. 19055.
- [56] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 1955, **23**, 1833-1840.
- [57] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 16317-16320.