

УДК:546.36+546.863+546.14+546.664+548.736.462+548.736.442.6

<sup>1</sup>Стерчо І.П., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Зубака О.В., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.;  
<sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.;  
<sup>1</sup>Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>Федорчук А.О., д.х.н., проф.

## ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>)<sub>1-x</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, м. Ужгород,  
88000, Україна

<sup>2</sup>Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології  
ім.С.З.Гжицького, вул.Пекарська 50, м.Львів, 79010, Україна  
e-mail: ivanna.stercho@uzhnu.edu.ua

Серед розмаїття неорганічних матеріалів, перспективних для використання в сучасних електронних пристроях, стійкий інтерес викликають складні галогеніди. Технологічність, хороша відтворюваність результатів і широкий робочий спектральний діапазон вигідно вирізняють складні галогеніди на тлі оксидів і халькогенідів [1,2]. В останні роки значний інтерес привертають плумбуммісні галогенідні перовскіти типу CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, які можуть бути використані в якості недорогих і високо-ефективних фотоелектричних перетворювачів сонячних елементів [3-5]. Проте їх широкому практичному застосуванню заважають висока внутрішня нестабільність і токсичність. У роботах [6-8] встановлено, що заміна невеликих кількостей органічних іонів метиламонію (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) неорганічними катіонами, таких як Cs<sup>+</sup>, значно підвищує стабільність перовскітних плівок. Для зменшення токсичності розглядається гетеровалента заміна 2Pb<sup>2+</sup>→M<sup>+</sup>+M<sup>3+</sup> [9,10], зберігаючи при цьому без змін загальне число валентних електронів. В якості потенційних матеріалів запропоновано використовувати галогенідні вакантно-впорядковані подвійні перовскіти типу A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub> на основі Ag, Cu, In, Sb і Bi (A<sub>2</sub>B□X<sub>6</sub>, де □ вакансія) [11,12] та перовскітні сполуки типу A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> [13]. Квазібінарні системи на основі тернарних галогенідів A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> та A<sub>2</sub>BC<sub>6</sub> (структура перовскіту), монокристали яких є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, досліджувались авторами [14-17].

З огляду на це, стимулюється пошук нових матеріалів, які володіли б комплексом цікавих магнітних, люмінесцентних, акустооптичних та інших властивостей. Введення до структури тернарних сполук A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> галогенідів рідкісноземельних металів (РЗМ), таких як Празеодим (Pr) та Диспрозій (Dy), повинно приводити до покращення оптичних, особливо люмінесцентних, властивостей. Проведені теоретичні розрахунки показали, що процес легування матричної сполуки A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> атомами РЗМ практично неможливий, так як порожноти, які містяться у структурі тернарних галогенідів, значно менші за розмірами, ніж атомні радіуси РЗМ. Отже, введення РЗМ можливе тільки шляхом ізо- або гетеровалентного заміщення атомів А (формують катіонну підгратку) та В (виступають центральним аніоноутворюючим атомом, аніонна підгратка формується октаедрами [BC<sub>6</sub>] в процесі утворення твердих розчинів). Причому, заміщення атомів В у октаедрах [BC<sub>6</sub>] буде більш ефективним, так як атоми РЗМ утворюють додаткові рівні в аніонній підгратці для переносу електронів за рахунок 4f-підрівнів і знаходяться у жорсткому каркасі з атомів галогенів С.

Метою дослідження було одержання кристалів твердого розчину (ТР) (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>)<sub>1-x</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, вивчення його кристалічної структури та механізму утворення.

Згідно літературних даних у бінарній системі CsBr–SbBr<sub>3</sub> утворюється сполука

$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  з конгруентним характером плавлення при 864 К [18]. Авторами [19-24] досліджено системи  $\text{RBr}_3\text{-MBr}$  (де  $\text{R-Dy, Ce, M-Li, Na, K, Rb, Cs}$ ), які характеризуються утворенням проміжних тернарних сполук типу  $\text{R}_3\text{MBr}_6$  (конгруентний характер плавлення) та  $\text{M}_3\text{R}_2\text{Br}_9$  (інконгруентний характер плавлення). Диспрозій (III) бромід одержують з диспрозій (III) оксиду «мокрим методом» [22,25]. Основні етапи синтезу включають розчинення оксиду в гарячій концентрованій бромідній кислоті, кристалізацію гідратованого бромиду диспрозійу, зневоднення та плавлення безводного бромиду, а також очищення дистиляцією у вакуумі. Плавиться  $\text{DyBr}_3$  конгруентно при 1152 К, кристалізується у гексагональній сингонії, просторова група  $6/mmm$  (194),  $a=10.709$ ,  $c=3.744$  Å,  $V=371.85$  Å<sup>3</sup> [22,26-28].

### Експериментальна частина

Згідно модифікованої методики, для синтезу тернарних галогенідів  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та твердого розчину складу 95 мол.%  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  – 5 мол.%  $\text{DyBr}_3$  використовували стехіометричні кількості простих речовин стибію (99,9999 мас.%), бромю (99,8 мас.%), диспрозійу (99,97 мас.%) та додатково очищеного вакуумною переплавою цезій бромиду марки «х.ч.» у спеціальних двохсекційних ампулах (Рис.1).

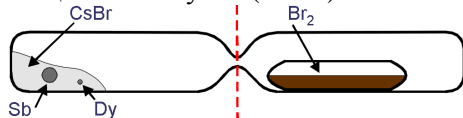


Рис.1. Двохсекційна кварцова ампула для синтезу.

Для одержання тернарного бромиду  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та складу 95 мол.%  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  – 5 мол.%  $\text{DyBr}_3$  використовували прямий двохтемпературний метод синтезу при температурах вище  $T_{\text{пл}}$  потрібної сполуки на 50 К ( $T_{\text{пл}}$   $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  – 898 К). Всі синтези здійснювали у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Компонівку вихідних речовин здійснювали з точністю до  $1 \times 10^{-3}$  г на аналітичних терезах AXIS. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Нагрівання здійснювали із швидкістю 40-60 К/год. Витримка при

максимальній температурі 948 К протягом 72 годин (компоненти і продукти взаємодії знаходилися в розплавленому вигляді, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз). Охолодження здійснювали із швидкістю 20-30 К/год до температури відпалу 600 К (відпал проводили протягом 72 год), з наступним охолодженням ампули на повітрі.

Ідентифікацію проводили класичними методами фізико-хімічного аналізу – диференціальним термічним (хромель-алюмелева термопара,  $\pm 5$  К, цифровий запис даних на комп'ютер) та рентгенівським фазовим (автоматичний дифрактометр ДРОН 4-07М,  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання, Ni фільтр, діапазон 10–90  $2\theta$ , крок 0.02  $2\theta$ , експозиція 1 сек). Спектри дифузного відбиття одержували на спектрофотометрі СФ-18.

Результати термічних досліджень показали, що на термограмі (крива нагрівання, Рис.2а) сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  присутні два ефекти, які характеризують поліморфне перетворення з *нтм*- $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 \leftrightarrow$  *втт*- $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  при 791 К, та процес конгруентного плавлення сполуки при 883 К. На термограмі (Рис.2б) сплаву складу  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.95}(\text{DyBr}_3)_{0.05}$  присутні чотири ефекти, які характеризують поліморфне перетворення з *нтм*- $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 \leftrightarrow$  *втт*- $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  при 787 К, процеси початку (861 К) та закінчення (843 К) кристалізації сплаву, нонваріантний процес в системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-DyBr}_3$  при 673 К. Пониження температури поліморфного перетворення 791 К  $\rightarrow$  787 К вказує на його евтектоїдний тип. Поява незначного ефекту при 673 К свідчить про незначне зміщення сплаву з області гомогенності сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  у двофазну область, що підтверджується наявністю на дифрактограмах додаткових піків в області кутів 21.3, 21.7, 46.8  $2\theta$  (Рис.3б).

Кристалічну структуру сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та ТР уточнювали методом Рітвельда шляхом порівняння теоретично розрахованого профілю з експериментальними дифрактограмами (Рис.4), кристалохімічні розрахунки (Табл.1) проводили з використанням пакету програм WinCSD [29]. В якості вихідної моделі використовували параметри роботи [30].

Сполука  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  кристалізується у тригональній сингонії ( $P-3m1$ ), структурний тип  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  (Рис.5а). Атоми Cs, які формують катіонну підґратку, мають у найближчому координаційному оточенні 12 атомів Br (Рис.5б). Аніонна підґратка утворюється октаедрами  $[\text{SbBr}_6]$ , які з'єднані

між собою поодинокими атомами Br. У щільно упакованій структурі атоми Sb займають октаедричні порожнини, де вони оточені шістьма атомами Br, міжатомні відстані: Sb–Br2 три менші 2.741 Å, Sb–Br1 три більші 2.955 Å (Рис.5б).

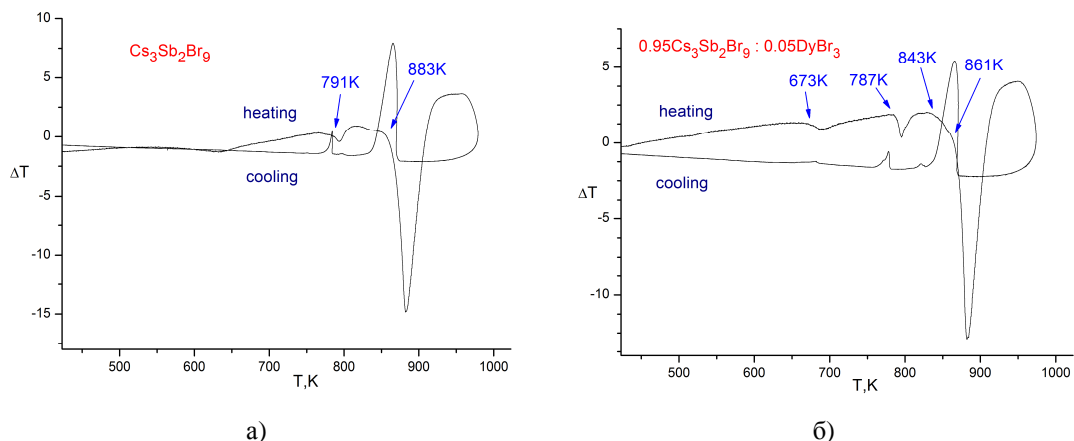


Рис. 2. Термограми сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  (а) та ТР  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.95}(\text{DyBr}_3)_{0.05}$  (б).

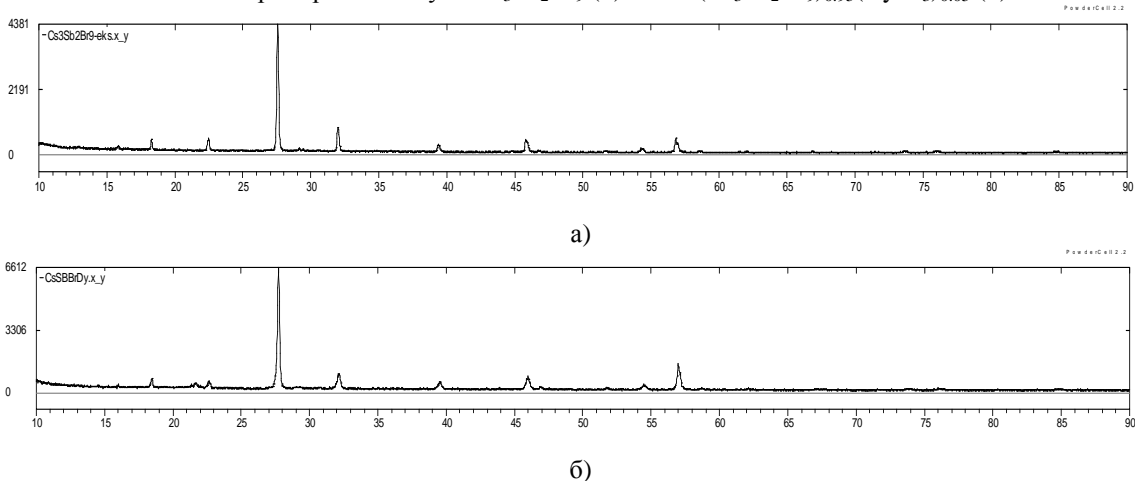


Рис. 3. Дифрактограми сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  (а) та сплаву складу  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.95}(\text{DyBr}_3)_{0.05}$  (б).

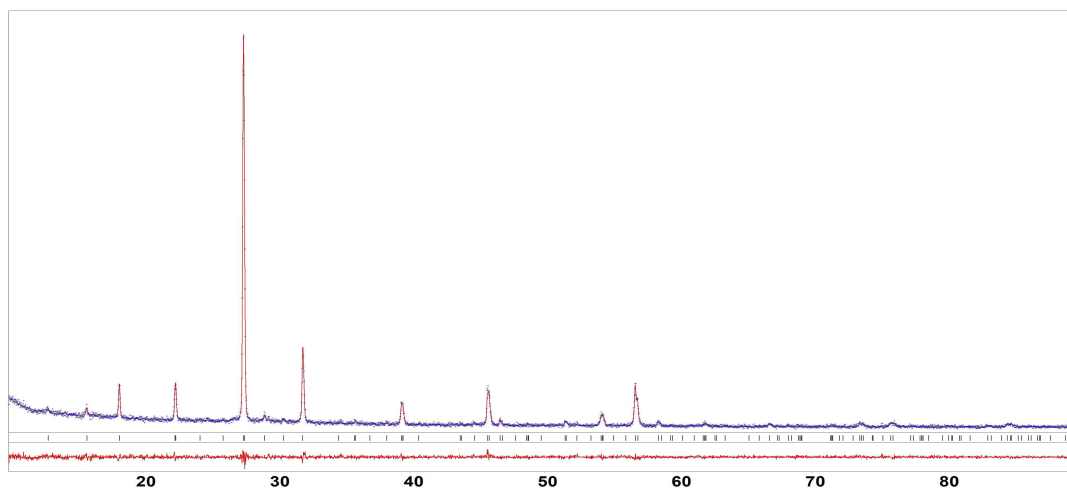


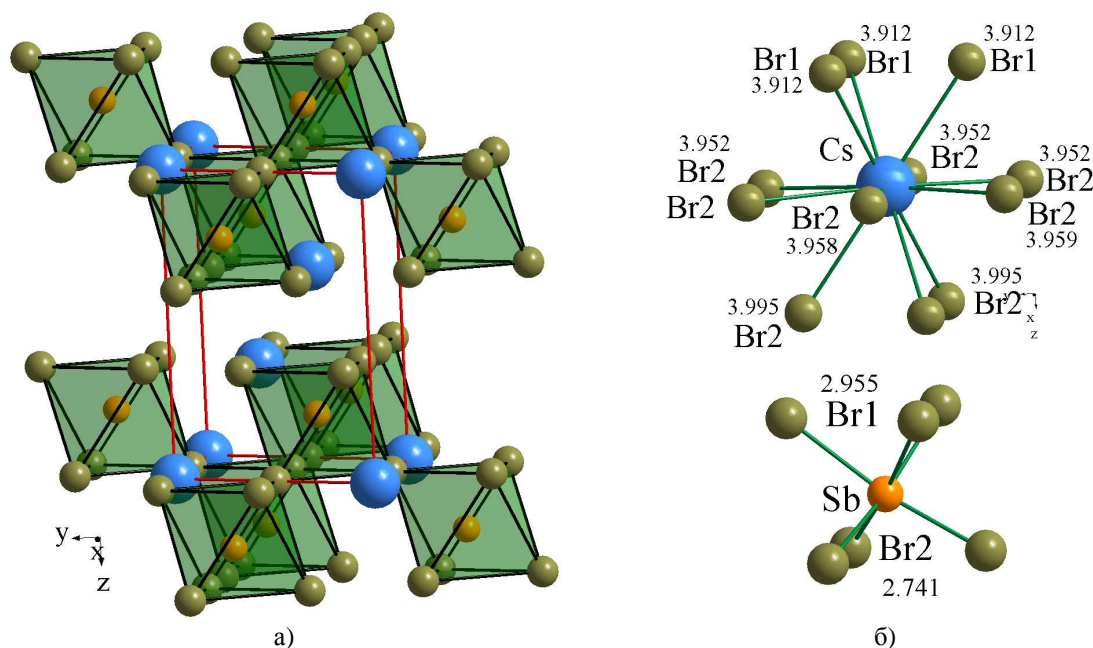
Рис. 4. Експериментальна, теоретична та різницеві дифрактограми сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ .

**Таблиця 1.** Кристалохімічні параметри сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та твердого розчину складу  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$

Фаза	Сингонія, просторова група	Параметри кристалічної ґратки
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ [30]	тригональна, $P - 3m1$ (164)	$a=7.930(1)$ , $c=9.716(9)$ Å, $V=529.10$ Å <sup>3</sup>
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	тригональна, $P - 3m1$ (164)	$a=7.9061(5)$ , $c=9.7173(6)$ Å, $V=526.02$ Å <sup>3</sup>
$(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$	тригональна, $P - 3m1$ (164)	$a=7.9150(6)$ , $c=9.7214(7)$ Å, $V=527.43$ Å <sup>3</sup>

**Таблиця 2.** Параметри атомів у структурі сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та твердого розчину  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$

Atom	Ох.	Wyck.	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$						
Cs1	+1	1a	1	0	0	0
Cs2	+1	2d	1	1/3	2/3	0.6730(9)
Sb1	+3	2d	1	1/3	2/3	0.1932(9)
Br1	-1	3e	1	1/2	0	0
Br2	-1	6i	1	0.163(2)	-x+1	0.3399(5)
$(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$						
Cs1	+1	1a	0.98	0	0	0
Cs2	+1	2d	0.98	1/3	2/3	0.6836(9)
Dy1	+3	2d	1.01	1/3	2/3	0.6836(9)
Sb	+3	2d	0.985	1/3	2/3	0.1874(8)
Dy2	+3	2d	1.01	1/3	2/3	0.1874(8)
Br1	-1	3e	1	1/2	0	0
Br2	-1	6i	1	0.172(2)	-x+1	0.3446(4)



**Рис. 5.** Укладання (а), координаційне оточення та міжатомні відстані (б) у кристалічній структурі сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ .

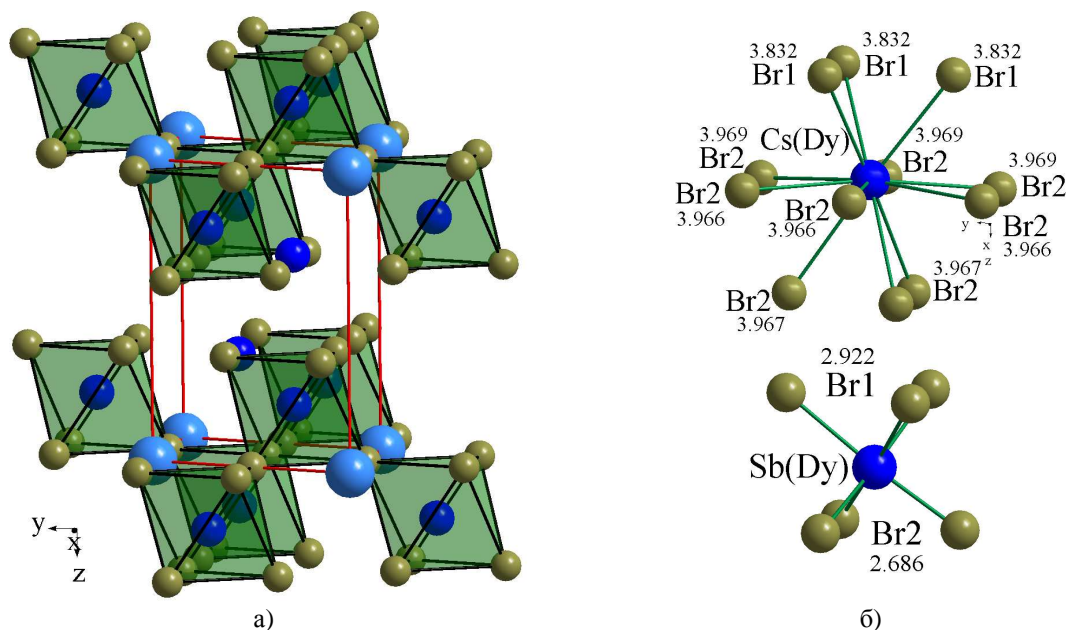


Рис. 6. Укладання (а), координаційне оточення та міжатомні відстані (б) у кристалічній структурі ТР  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$ .

Незначна зміна параметрів елементарної комірки (Табл.1) свідчить про утворення твердого розчину  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{1-x}(DyBr_3)_x$  ( $x \approx 0.03$ ) на основі сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$ , який формується внаслідок кратного заміщення атомів/йонів ( $3Cs^+ + Sb^{3+}$ ) на атоми/іони  $2Dy^{3+}$ . Атоми Dy1, ймовірно, статистично розміщуються з

атомами Cs2 у положеннях (1/3, 2/3, 0.6836), атоми Dy2 з атомами Sb у положеннях (1/3, 2/3, 0.1874).

З позицій кристалохімічних формульних складів вивчено механізм утворення граничних твердих розчинів на основі сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$  (Табл.3).

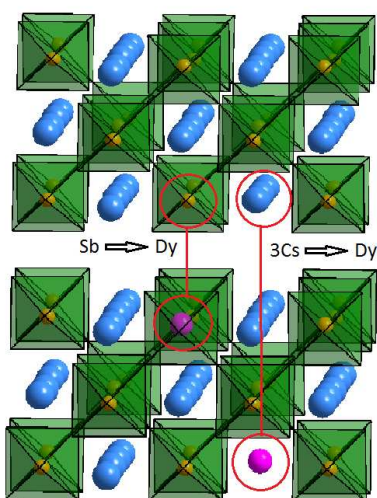
Таблиця 3. Розрахунок кристалохімічних формульних складів твердого розчину  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$

Атом	Катіонна підгратка			Аніонна підгратка	Кристалохімічна формула
	Cs	Sb	Dy		
Стехіометрія $Cs_3Sb_2Br_9$	300	200	–	900	$Cs_{300}Sb_{200}Br_{900}$
Всього	500			900	
Сумарний заряд	+900			–900	
$(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$	294	197	5	900	$Cs_{294}Sb_{197}Dy_5[ ]_4Br_{900}$
Всього	496			900	
Сумарний заряд	+900			–900	

Стехіометричний склад сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$  описується кристалохімічною формулою  $Cs_{300}Sb_{200}Br_{900}$ , де на 500 атомів катіонної підгратки (300 ат Cs + 200 ат Sb) припадають 900 ат Br (формують аніонну групу  $[SbBr_6]^{3-}$ ). У катіонній підгратці ТР  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$  (кристалохімічний склад  $Cs_{294}Sb_{197}Dy_5[ ]_4Br_{900}$ ) утворюються

вакансії (4) за рахунок ізо- ( $3Dy \rightarrow 3Sb$ ) та гетеровалентного ( $2Dy \rightarrow 6Cs$ ) заміщення. В аніонній підгратці, яку формують іони  $Br^-$ , їх кількість залишається сталою (900). Це вказує на формування твердого розчину за механізмом заміщення та віднімання (катіонна підгратка), заміщення (аніонна підгратка).





**Рис. 7.** Механізм ізо- ( $Dy \rightarrow Sb$ ) та гетеровалентного ( $Dy \rightarrow 3Cs$ ) заміщення атомів в кристалічній структурі сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$ .

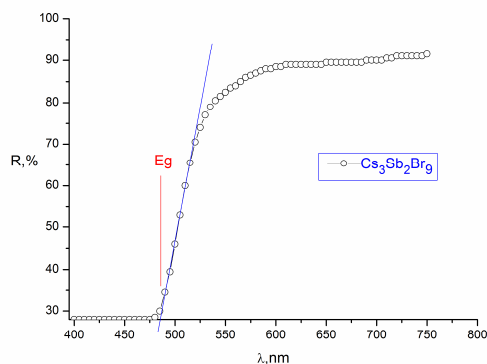
Для одержання монокристалів індивідуальної сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$  та кристалів складу 97 мол.%  $Cs_3Sb_2Br_9$  – 3 мол.%  $DyBr_3$  був використаний метод спрямованої кристалізації з розплаву. Температура зони розплаву витримувалась на 50 К вище температур плавлення  $Cs_3Sb_2Br_9$  та твердого розчину складу  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$  (~950 К), температура зони відпаалу відповідно складала  $2/3 T_{пл}$  (120 год.). Градієнт у зоні кристалізації ~40 К/см, швидкість руху фронту кристалізації 0,25 мм/год., швидкість

охолодження до кімнатної температури 5 К/год. В результаті одержано монокристали світло-жовтого кольору діаметром 10 мм та довжиною 50 мм.

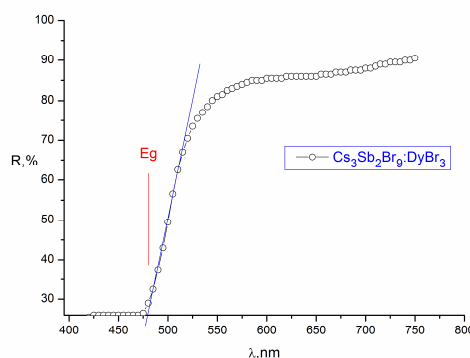


**Рис. 8.** Кристал твердого розчину  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$ .

Найважливішим параметром енергетичного спектра напівпровідників є ширина забороненої зони  $E_g$  – енергетична відстань між дном зони провідності і вершиною валентної зони. Вивчення залежності дифузного відбиття від довжини хвилі  $R=f(\lambda)$  показало, що сполука  $Cs_3Sb_2Br_9$  та твердий розчин  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$  відносяться до прямозонних напівпровідників, на графіках є по одному прямолінійному відрізку, які характеризують міжзонні переходи електронів з фононним випромінюванням (Рис.9). Перетин лінії з віссю довжин хвилі  $\lambda$  дає значення ширини забороненої зони  $E_g = 2.55$  eV ( $\lambda = 486$  nm) та  $E_g = 2.59$  eV ( $\lambda = 479$  nm), відповідно.



а)



б)

**Рис. 9.** Залежність дифузного відбиття  $R$  від довжини хвилі  $\lambda$  для сполуки  $Cs_3Sb_2Br_9$  (а) та твердого розчину  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$  (б).

### Висновки

В ході проведених досліджень розроблена модифікована методика синтезу тернарного броміду  $Cs_3Sb_2Br_9$  та твердого

розчину  $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.93}(DyBr_3)_{0.03}$ . Кристалохімічні розрахунки показали, що вони кристалізуються в тригональній сингонії, просторова група  $P-3m1$ . Вивчення механізму формування твердого розчину

( $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ )<sub>0.97</sub>( $\text{DyBr}_3$ )<sub>0.03</sub> показало, що він утворюється за механізмом заміщення та віднімання (катіонна підгратка), заміщення (аніонна підгратка). Сполука  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  та твердий розчин ( $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ )<sub>0.97</sub>( $\text{DyBr}_3$ )<sub>0.03</sub> відносяться до прямозонних напівпровідників з шириною забороненої зони ( $E_g$ ) 2.55 eV та 2.59 eV, відповідно.

### Список використаних джерел

- Elnaggar A.M., Albassam A., Ožga K., Jedryka J., Szota M., Myronchuk G. Photoinduced operation by absorption of the chalcogenide nanocrystallite containing solar cells. *Arch. Metall. Mater.* 2016, 61(4), 1953–1956. Doi: 10.1515/amm-2016-0314
- Stoumpos C., Malliakas C., Kanatzidis M. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* 2013, 52(15), 9019–9038. Doi: 10.1021/ic401215x
- Bi D., Xu B., Gao P., Sun L., Grätzel M., Hagfeldt A. High-Performance Regular Perovskite Solar Cells Employing Low-Cost Poly(ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material. *Nano Energy.* 2016, 23, 138–144. Doi: 10.1038/srep42564
- Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature.* 2015, 517(7535), 476–480. Doi: 10.1038/nature14133
- McMeekin D.P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G.E., Saliba M., Hörlantner M.T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., Rech B., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science.* 2016, 351(6269), 151–155. Doi: 10.1126/science.aad5845
- Sutton R.J., Eperon G.E., Miranda L., Parrott E.S., Kamino B.A., Patel J.B., Hörlantner M.T., Johnston M.B., Haghighirad A.A., Moore D.T., Snaith H.J. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6(8), 1502458. Doi: 10.1002/aenm.201502458
- Choi H., Jeong J., Kim H.-B., Kim S., Walker B., Kim G.-H., Kim J.Y. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy.* 2014, 7, 80–85. Doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.017
- Niu G., Guo X., Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3(17), 8970–8980. Doi: 10.1039/C4TA04994B
- Jacobsson T.J., Pazoki M., Hagfeldt, A., Edvinsson T. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$ . *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119(46), 25673–25683. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06436
- Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S. M., Röthlisberger U., Grätzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation  $\text{ABX}_3$  metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9(2), 656–662. Doi: 10.1039/C5EE03255E
- Volonakis G., Haghighirad A.A., Milot R.L., Sio W.H., Filip M.R., Wenger B., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J., Giustino F.  $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ : A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 772–778. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02682
- 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  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ . *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8453–8464. Doi: 10.1021/jacs.6b03207
- Аракчева А.В., Новикова М.С., Зайцев А.И., Лубман Г.У. Перовскитоподобная модификация  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  как представитель  $OD$ -семейства  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ . *Журнал структурной химии.* 1999, 40(4), 705–715.
- Переш Е.Ю., Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Области гомогенности и свойства  $\text{Tl}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ . *Неорган. матер.* 2001, 37(8), 1000–1004.
- Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (А - Rb,Cs; В - Sb,Bi; С - Br,I) и твердые растворы на их основе. *Неорган. матер.* 1997, 33(4), 431–435.
- Стерчо І.П., Зубака О.В., Барчий І.С., Переш Є.Ю., Кохан О.П., Погодін А.І. Аналіз зміни типу хімічного зв'язку та прогнозування взаємодії в системах на основі перовскітних сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  та  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія).* 2017, 1(37), 48–54.
- Stercho I.P., Barchii I.E., Malakhovskaya T.A., Pogodin A.I., Sidei V.I., Solomon A.M., Peresh E.Yu. Physicochemical interaction in the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  system: the state diagram and the nature of the interaction of components. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015, 60(2), 225–229. Doi: 10.1134/S0036023615020163
- Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах  $\text{CsBr-Bi(Sb)Br}_3$ , получение и свойства образующихся соединений. *Неорган. матер.* 1991, 27(3), 611–615.
- Rubikova B., Rycerz L., Chojnacka I., Gaune-Escard M. Phase Diagram and Thermodynamic and Transport Properties of the  $\text{DyBr}_3$ – $\text{LiBr}$  Binary System. *J. Phase Equil. Diffus.* 2009, 30(5), 502–508. Doi: 10.1007/s11669-009-9574-2

20. Chojnacka I., Rycerz L., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of the DyBr<sub>3</sub>–NaBr binary system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 116(2), 681–687. Doi: 10.1007/s10973-013-3608-z
21. Ingier-Stocka E., Rycerz L., Gadzuric S., Gaune-Escard M. Thermal and conductometric studies of the CeBr<sub>3</sub>–MBr binary systems (M = Li, Na). *J. Alloys Comp.* 2008, 450(1-2), 162–166. Doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.034
22. Chojnacka I., Rycerz L., Berkani M., Gaune-Escard M. Phase diagram and electrical conductivity of the DyBr<sub>3</sub>–RbBr binary system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 108(2), 481–488. Doi: 10.1007/s10973-011-2017-4
23. Rejek J., Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of the PrBr<sub>3</sub>–MBr binary systems (M = Li, Na). *J. Chem. Eng.* 2010, 55, 1871–1875. Doi: 10.1021/je900891s
24. Chojnacka I., Rycerz L., Berkani M., Gaune-Escard M. Phase diagram and specific conductivity of the DyBr<sub>3</sub>–CsBr binary system. *J. Alloys Comp.* 2014, 582, 505–510. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.209  
Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.034
25. Seifert H.J. Ternary Chlorides of the Trivalent Late Lanthanides. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 83(2), 479–505. Doi: 10.1007/s10973-005-7132-7
26. Groen C.P., Cordfunke E.H.P., Huntelaar M.E. The Thermodynamic Properties of DyBr<sub>3</sub>(s) and DyI<sub>3</sub>(s) from T = 5 K to Their Melting Temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, 35(3), 475–492. Doi: 10.1016/S0021-9614(02)00370-1
27. Giricheva N.I., Shlykov S.A., Chernova E.V., Levina Yu.S., Krasnov A.V. Molecular structure of SmBr<sub>3</sub> and DyBr<sub>3</sub> according to the data of simultaneous electron diffraction and mass spectrometric experiment. *J. Struct. Chem.* 2005, 46(6), 991–997. Doi: 10.1007/s10947-006-0233-8
28. Persson K. Materials Data on DyBr<sub>3</sub> (SG:194). *Materials Project.* 2016. Doi: 10.17188/1310296. <https://materialsproject.org/materials/mp-864982/>
29. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058
30. Kun S.V., Lazarev V.B., Peresh E.Y., Kun A.V., Voroshilov Y.V. Phase equilibria in RbBr–Sb(Bi)Br<sub>3</sub> systems and crystal structure of compounds of A<sup>I</sup><sub>3</sub>B<sup>V</sup><sub>2</sub>C<sup>VI</sup><sub>9</sub> type (A<sup>I</sup>= Rb, Cs; B<sup>V</sup>= Sb, Bi; C<sup>VI</sup>= Br, I). *Inorg. Mater.* 1993, 29, 445–450.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2019.

## OBTAINING OF SINGLE CRYSTALS (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>)<sub>1-x</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub> SOLID SOLUTION

<sup>1</sup>Stercho I.P., <sup>1</sup>Zubaka O.V., <sup>1</sup>Kokhan O.P., <sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>1</sup>Filep M.Y.,  
<sup>1</sup>Barchiy I.E., <sup>1</sup>Peresh E.Yu., <sup>2</sup>Fedorchuk A.A.

<sup>1</sup>Uzhhorod national university, Pidgirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup>Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska St., 50,  
79010

e-mail: ivanna.stercho@uzhnu.edu.ua

Halogen vacant-ordered double perovskite type A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub> and A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> compounds can be used as inexpensive and highly efficient photoelectric converters of solar cells. Introduction of Dysprosium (Dy) to the structure of ternary compounds should lead to improvement of optical, especially luminescent, properties. According to the literature data, the only compound Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> (melts congruently at 864 K) is formed in the CsBr–SbBr<sub>3</sub> binary system, while in the CsBr–DyBr<sub>3</sub> system two compounds Cs<sub>3</sub>DyBr<sub>6</sub> (melts congruently at 1086 K) and Cs<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> (melts incongruently at 891 K) are formed.

The stoichiometric amounts of Sb, Br, Dy and additionally purified by vacuum melting of CsBr were used for syntheses of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> and solid solutions (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>)<sub>1-x</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub> in special two-section ampoules. Thermal studies indicated the formation of boundary solid solutions between Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> and DyBr<sub>3</sub> (up to 3 mol.% DyBr<sub>3</sub>). According to X-ray diffraction studies compound Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> and solid solution (Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>)<sub>0.97</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> crystallized in trigonal singony (*P-3m1*), lattice parameters are  $a=7.9061(5)$ ,  $c=9.7173(6)$  Å,  $V=526.02$  Å<sup>3</sup> and  $a=7.9150(6)$ ,  $c=9.7214(7)$  Å,  $V=527.43$  Å<sup>3</sup>, respectively. The solid solution is formed by the multiple substitution of atoms / ions (3Cs<sup>+</sup> + Sb<sup>3+</sup>) by



atoms/ions  $2\text{Dy}^{3+}$ . Dy1 atoms are probably statistically located with Cs2 atoms in positions (1/3, 2/3, 0.6836), Dy2 atoms with Sb atoms in positions (1/3, 2/3, 0.1874). The formation mechanism of boundary solid solutions based on  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  compound has been studied from the standpoint of crystal-chemical formulas. Vacancies (4) are formed in the cationic lattice of solid solutions  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$  (crystallographic composition of  $(\text{Cs}_{294}\text{Sb}_{197}\text{Dy}_3[\ ]_4\text{Br}_{900})$ ) due to iso- ( $3\text{Dy} \rightarrow 3\text{Sb}$ ) and heterovalent ( $2\text{Dy} \rightarrow 6\text{Cs}$ ) substitution. In the anionic lattice formed by  $\text{Br}^-$  ions and their number remains constant (900). This indicates the formation of solid solution by the mechanism of substitution and subtraction (cationic sublattice), substitution (anionic sublattice).

The single crystals of the ternary compound  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  and solid solution  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$  (diameter 10 mm and length 50 mm) were grown by the Bridgman method. The study of the dependence of the diffusion reflection on the wavelength  $R = f(\lambda)$  showed that the compound  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  and solid solution  $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$  belong to direct-gap semiconductors, band-gap  $E_g = 2.55$  eV ( $\lambda = 486$  nm),  $E_g = 2.59$  eV ( $\lambda = 479$  nm), respectively.

**Keywords:** Vacant-ordered double perovskite type; Ternary halogenides; Solid solution; Crystal structure; Direct-gap semiconductors.

### References

1. Elnaggar A.M., Albassam A., Ożga K., Jedryka J., Szota M., Myronchuk G. Photoinduced operation by absorption of the chalcogenide nanocrystallite containing solar cells. *Arch. Metall. Mater.* 2016, 61(4), 1953–1956. Doi: 10.1515/amm-2016-0314
2. Stoumpos C., Malliakas C., Kanatzidis M. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* 2013, 52(15), 9019–9038. Doi: 10.1021/ic401215x
3. Bi D., Xu B., Gao P., Sun L., Grätzel M., Hagfeldt A. High-Performance Regular Perovskite Solar Cells Employing Low-Cost Poly(ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material. *Nano Energy.* 2016, 23, 138–144. Doi: 10.1038/srep42564
4. Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature.* 2015, 517(7535), 476–480. Doi: 10.1038/nature14133
5. McMeekin D.P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G.E., Saliba M., Hörlantner M.T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., Rech B., Johnston M.B. Herz L.M., Snaith H.J. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science.* 2016, 351(6269), 151–155. Doi: 10.1126/science.aad5845
6. Sutton R.J., Eperon G.E., Miranda L., Parrott E.S., Kamino B.A., Patel J.B., Hörlantner M.T., Johnston M.B., Haghighirad A.A., Moore D.T., Snaith H.J. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6(8), 1502458. Doi: 10.1002/aenm.201502458
7. Choi H., Jeong J., Kim H.-B., Kim S., Walker B., Kim G.-H., Kim J.Y. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy.* 2014, 7, 80–85. Doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.017
8. Niu G., Guo X., Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3(17), 8970–8980. Doi: 10.1039/C4TA04994B
9. Jacobsson T.J., Pazoki M., Hagfeldt, A., Edvinsson T. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$ . *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119(46), 25673–25683. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06436
10. Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S. M., Röthlisberger U., Grätzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation  $\text{ABX}_3$  metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9 (2), 656–662. Doi: 10.1039/C5EE03255E
11. Volonakis G., Haghighirad A.A., Milot R.L., Sio W.H., Filip M.R., Wenger B., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J., Giustino F.  $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ : A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 772–778. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02682
12. 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  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ . *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8453–8464. Doi: 10.1021/jacs.6b03207
13. Arakcheva A.V., Novikova M.S., Zaytsev A.I., Lubman G.U. Perovskite-like modification of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  as a representative of the OD-family  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ . *Zh. Struktur. Khim.* 1999, 40(4), 705–715 (in Russ.).
14. Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Kun S.V., Galagovets I.V., Barchiy I.E., Sabov M.Yu. Homogeneity region of  $\text{Tl}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  i  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ . *Neorgan. mater.* 2001, 37(8), 1000–1004 (in Russ.).

15. Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Kun S.V., Barchiy I.E., Kun A.V., Sidey V.I. Complex halogenides  $A_3B_2C_9$  (A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - Br,I) type and solid solutions based on they. *Neorgan. mater.* 1997, 33(4), 431–435 (in Russ.).
16. Stercho I.P., Zubaka O.V., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Kokhan O.P., Pogodin A.I. Analysis of changes chemical bonding type and interaction in the system based on perovskites compounds  $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$  and  $Cs_2TeBr_6(I_6)$ . *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 1(37), 48–54 (in Ukr.).
17. Stercho I.P., Barchii I.E., Malakhovskaya T.A., Pogodin A.I., Sidei V.I., Solomon A.M., Peresh E.Yu. Physicochemical interaction in the  $Cs_3Sb_2Br_9$ – $Cs_2TeBr_6$  system: the state diagram and the nature of the interaction of components. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015, 60(2), 225–229. Doi: 10.1134/S0036023615020163
18. Kun S.V., Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Kun A.V. Phase equilibria in  $CsBr$ – $Bi(Sb)Br_3$  system, obtaining and properties of compounds that are formed. *Neorgan. mater.* 1991, 27(3), 611–615 (in Russ.).
19. Rubikova B., Rycerz L., Chojnacka I., Gaune-Escard M. Phase Diagram and Thermodynamic and Transport Properties of the  $DyBr_3$ – $LiBr$  Binary System. *J. Phase Equil. Diffus.* 2009, 30(5), 502–508. Doi: 10.1007/s11669-009-9574-2
20. Chojnacka I., Rycerz L., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of the  $DyBr_3$ – $NaBr$  binary system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 116(2), 681–687. Doi: 10.1007/s10973-013-3608-z
21. Ingier-Stocka E., Rycerz L., Gadzuric S., Gaune-Escard M. Thermal and conductometric studies of the  $CeBr_3$ – $MBr$  binary systems (M = Li, Na). *J. Alloys Comp.* 2008, 450(1–2), 162–166. Doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.034
22. Chojnacka I., Rycerz L., Berkani M., Gaune-Escard M. Phase diagram and electrical conductivity of the  $DyBr_3$ – $RbBr$  binary system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 108(2), 481–488. Doi: 10.1007/s10973-011-2017-4
23. Rejek J., Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of the  $PrBr_3$ – $MBr$  binary systems (M = Li, Na). *J. Chem. Eng.* 2010, 55, 1871–1875. Doi: 10.1021/je900891s
24. Chojnacka I., Rycerz L., Berkani M., Gaune-Escard M. Phase diagram and specific conductivity of the  $DyBr_3$ – $CsBr$  binary system. *J. Alloys Comp.* 2014, 582, 505–510. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.209  
Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.034
25. Seifert H.J. Ternary Chlorides of the Trivalent Late Lanthanides. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 83(2), 479–505. Doi: 10.1007/s10973-005-7132-7
26. Groen C.P., Cordfunke E.H.P., Huntelaar M.E. The Thermodynamic Properties of  $DyBr_3(s)$  and  $DyI_3(s)$  from T = 5 K to Their Melting Temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, 35(3), 475–492. Doi: 10.1016/S0021-9614(02)00370-1
27. Giricheva N.I., Shlykov S.A., Chernova E.V., Levina Yu.S., Krasnov A.V. Molecular structure of  $SmBr_3$  and  $DyBr_3$  according to the data of simultaneous electron diffraction and mass spectrometric experiment. *J. Struct. Chem.* 2005, 46(6), 991–997. Doi: 10.1007/s10947-006-0233-8
28. Persson K. Materials Data on  $DyBr_3$  (SG:194). *Materials Project*. 2016. Doi: 10.17188/1310296.  
<https://materialsproject.org/materials/mp-864982/>
29. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058
30. Kun S.V., Lazarev V.B., Peresh E.Y., Kun A.V., Voroshilov Y.V. Phase equilibria in  $RbBr$ – $Sb(Bi)Br_3$  systems and crystal structure of compounds of  $A^I_3B^V_2C^{VI}_9$  type ( $A^I$  = Rb, Cs;  $B^V$  = Sb, Bi;  $C^{VI}$  = Br, I). *Inorg. Mater.* 1993, 29, 445–450.