

УДК:546.36+546.863+546.24+546.14+546.15+548.736.462+548.736.442.6

¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ¹Зубака О.В., к.х.н., доц.; ¹Стерчо І.П., к.х.н., доц.;
¹Кохан О.П., к.х.н., доц.; ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; ¹Переш Е.Ю., д.х.н., проф.;
²Федорчук А.О., д.х.н., проф.; ¹Шпеник О.О., к.ф.-м.н., доц.;
¹Молнар О.Б., к.ф.-м.н., доц.

ВЗАЄМНА СИСТЕМА $Cs_3Sb_2Br_9 + Cs_2TeI_6 \leftrightarrow Cs_3Sb_2I_9 + Cs_2TeBr_6$: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, м. Ужгород, Україна
²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені
 С.З. Гжицького, вул. Пекарська 50, м. Львів, Україна
 e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Стрімкий розвиток альтернативної «зеленої» енергетики стимулює пошук нових матеріалів із необхідними та прогнозованими властивостями. На сьогоднішній день спостерігається стійка тенденція розвитку засобів для вироблення електрики та тепла, що представляють альтернативу традиційним джерелам енергії, частка яких вже складає більше 25% від загального енергобалансу. Поряд із такими екологічними технологіями, як геліо-, біо-, вітрогенераторні, геотермальні, значна увага приділяється розвитку сонячної енергетики [1]. Одним із основних методів генерації сонячної енергії є використання фотогальванічних (PV) або сонячних елементів. Генерація сонячної енергії з використанням фотоелектричних технологій є найбільш екологічним джерелом, найменш матеріально витратним [2]. Розвиток елементів сонячних перетворювачів відбувається у трьох напрямках: неорганічні елементи – тонкі плівки, гетероперехідні плівки, моно- та полікристалічні плівки; органічні – низькомолекулярні та полімерні сполуки; гібридні – сенсibilізовані органічним барвником сонячні комірки (DSSC) та перовскітні матеріали [3,4]. Ефективними фотоелектричними перетворювачами є гібридні органо-неорганічні галогеніди зі структурою перовскіту типу $CH_3NH_3PbI_3$, ККД перетворення потужності яких становить вище 20% [5,6]. Перевагами органо-неорганічних галогенідних перовскітів у порівнянні з неорганічними Si

та GaAs матеріалами є їх хороша технологічність та невеликі витрати на виробництво [7-10]. Проте їх недоліками, які обмежують комерційне застосування, є внутрішня нестабільність матеріалу (за рахунок органічного катіону) та висока токсичність (за рахунок водорозчинного Pb^{2+}). Усунення токсичності для зменшення негативного впливу на оточуюче середовище можливе шляхом заміщення у структурі $2Pb^{2+} \rightarrow M^+ + M^{3+}$, $2Pb^{2+} \rightarrow M^{4+}$ (число валентних електронів залишається сталим), підвищення стабільності перовскітних плівок досягається заміною іонів $CH_3NH_3^+$ у катіонній підґратці іонами лужних металів [11-13]. В якості потенційних сполук для фотоелектроніки запропоновано використовувати Cs-, Rb-вмісні галогенідні подвійні перовскіти типу $A_2B_1B_2X_6$ та вакантно-упорядковані перовскіти типу $A_2B \square X_6$ (де \square вакансія) [14-18].

Аналіз фізико-хімічної взаємодії у четверних системах Cs–Sb–Br–I та Cs–Te–Br–I (рис.1) показав, що в них утворюються проміжні бінарні галогеніди з конгруентним характером плавлення CsBr(I), SbBr₃(I₃), TeBr₄(I₄) [19,20]. На квазібінарних перерізах CsBr(I)–SbBr₃(I₃) та CsBr(I)–TeBr₄(I₄) утворюються тернарні сполуки Cs₃Sb₂Br₉(I₉), Cs₂TeBr₆(I₆) [21,22]. Можливість утворення твердих розчинів в процесі сумісного катіон-катіонного Sb→Te та аніон-аніонного Br→I заміщень у взаємній системі $Cs_3Sb_2Br_9 + Cs_2TeI_6 \leftrightarrow Cs_3Sb_2I_9 + Cs_2TeBr_6$ згідно кількісних критеріїв

Б. Воздвіженського розглянуто в [23]. Показано, що формування необмежених рядів твердих розчинів (НРТР) можливе у системі $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeI}_6$. В інших бінарних системах в процесі аніон-аніонного заміщення $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_2\text{TeI}_6$, катіон-катіонного заміщення

$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ та всередині взаємної системи $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 + \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ можливе утворення протяжних областей граничних твердих розчинів.

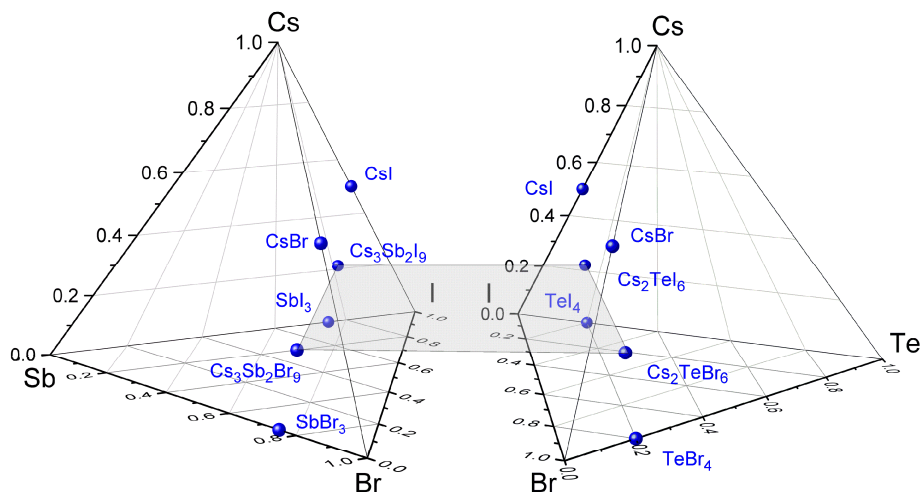


Рис. 1. Утворення складних сполук у четверних системах Cs-Sb-Br-I та Cs-Te-Br-I.

Експериментальна частина

Одержання тернарних сполук $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, Cs_2TeBr_6 , Cs_2TeI_6 здійснювали з елементарних компонентів високої чистоти Sb, Te, Br, I (не менше 99.8 ваг.%) та попередньо очищених вакуумною плавкою та спрямованою кристалізацією бінарних галогенідів CsBr, CsI. Синтези проводили прямим двохтемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей компонентів у вакуумованих до 0.13 Па спеціальних двосекційних кварцових ампулах. Режими синтезу: швидкість нагрівання 20-30 К/годину до максимальної температури, яка перевищувала температури плавлення тернарних сполук на 50-60 К (948 К для $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 926 К для $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, 1068 К для Cs_2TeBr_6 , 886 К для Cs_2TeI_6). При максимальній температурі витримка 72 години. Нагрівання супроводжувалось обертанням кварцових ампул для кращої змішаності компонентів. Охолодження до встановленої на основі подвійних діаграм стану температури гомогенізуючого відпалу 573 К проводили зі швидкістю

20-30 К/годину. Гомогенізацію здійснювали протягом 169-240 годин з наступним охолодженням до кімнатної температури в режимі виключеної печі. Лінійність процесів нагрівання та охолодження контролювали програмованим приладом РІФ-101.

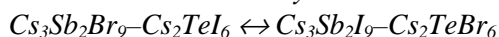
Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у взаємній системі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$ було синтезовано 17 сплавів з попередньо одержаних тернарних сполук з використанням прямого однострумпового методу. Нагрівання сплавів до максимальної температури 1035 К проводили зі швидкістю 50 К/годину, витримка при максимальній температурі складала 48 годин, швидкість охолодження до температури гомогенізуючого відпалу 573 К складала 50 К/годину, витримка при температурі відпалу 240 годин з подальшим загартуванням сплавів у «льодяній воді».

Одержані тернарні галогеніди та сплави на їх основі досліджували диференційним термічним (комбінована хромель-алюмелева термопара, автоматичний запис даних на комп'ютер, швидкість нагрівання/охолодження 700 К/годину,

точність вимірювання температури ± 5 K), рентгенівським фазовим (дифрактометр DRON 4-07, CuK_α випромінювання, Ni-фільтр, інтервал вимірювання $10 \leq 2\theta \leq 90$, крок $0.02 \ 2\theta$, час експозиції 2 сек), мікроструктурним (металографічний мікроскоп LomoMetam-R1) аналізами. Математичне моделювання фазових рівноваг базувалось на використанні симплексних методів. Кристалохімічний аналіз та візуалізацію електронної густини зв'язків проводили з використанням програмних комплексів UnitCell (метод Халланда-Редферна) [25], PowderCell 2.3 [26], Vesta 3 [27]. *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури здійснювали за допомогою програми Quantum Espresso (QE), який містить основні пакети для обчислень електронної структури в межах теорії функціоналу густини (DFT) [28,29]. Вивчення спектрів флуоресценції проводили на приладі Shimadzu RF-6000 серії.

Результати та їх обговорення

Фізико-хімічна взаємодія у взаємній системі



Топологія фазових рівноваг у взаємній системі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_6$ підтверджує взаємодію у бінарних. Відповідно до того, що у квазібінарній системі $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ утворюються неперервний ряд твердих розчинів $\text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ [22], який розглядається як одна фаза змінного складу $\text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ (компонент взаємодії), досліджувану систему можна представити як квазіпотрійну $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ [24].

За результатами термічних, рентгенівських та мікроструктурних досліджень побудовано поверхню ліквідусу та її проекцію на концентраційний трикутник (рис.2), просторову діаграму стану (рис.3а), ізотермічний переріз при 573 K (рис.3б) квазіпотрійної системи $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$. Систему утворюють базисні квазібінарні системи $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [30], $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_6$ [31], $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ [32] з евтектичним типом взаємодії та система $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ з утворенням НРТП з мінімумом на кривих ліквідусу та солідусу [22]. В системі утворюються тверді розчини: α - на основі $\text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$, β - та β' - на основі

низько- та високотемпературних (*нтм*- та *втм*- відповідно) поліморфних модифікацій сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, γ - на основі $\text{Cs}_3\text{Sb}_3\text{I}_9$.

У вершинах тетрагональної призми точки *A*, *B*, *C*, *D* відповідають температурам плавлення сполук $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (864 K), Cs_2TeBr_6 (1019 K), Cs_2TeI_6 (806 K), $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (876 K). Завдяки поліморфному перетворенню сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ у квазіпотрійній системі при 720 K на дифрактограмах сплавів при 573 K відсутні рефлекси, які відносяться до високотемпературної модифікації (β' -фаза).

Система $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ (рис.2) характеризується проходженням потрійного нонваріантного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \alpha + \beta' + \gamma$ (точка *E*: 737 K, 26 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 32 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, 19 мол.% Cs_2TeBr_6 , мол.% Cs_2TeI_6). Точки *e1* (810 K, 47 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 53 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$), *e2* (830 K, 67 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 36 мол.% Cs_2TeBr_6), *e3* (772 K, 20 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, 80 мол.% Cs_2TeI_6) відповідають нонваріантним евтектичним процесам у квазібінарних системах, *min* – точці мінімуму на лініях ліквідусу та солідусу α -НРТП (740 K, 45 мол.% Cs_2TeBr_6 , 55 мол. Cs_2TeI_6). Ліквідус системи складається з полів первинних кристалізацій: α -кристалів (*B-e2-E-e3-C-min-B*), β' -кристалів (*A-e1-E-e2-A*) та γ -кристалів (*D-e1-E-e3-D*), які поділені між собою лініями моноваріантних рівноваг *e1-E* (процес $L \leftrightarrow \beta' + \gamma$), *e2-E* (процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$), *e3-E* (процес $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$). У підсолідусній частині системи (рис.3а) при 737 K відбуваються нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta' + \gamma$ (евтектичний трикутник *a1-a2-a3*), на основі поліморфного перетворення сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ при 710 K нонваріантний евтектоїдний процес $\beta' \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ (евтектоїдний трикутник *b1-b2-b3*). Утворення нових складних сполук не зафіксовано (рис.3б).

Будова октаедричних комплексних іонів $[\text{SbX}_6]^{3-}$ (*X* – Br, I)

Оцінка кристалографічної стабільності структури перовскітних матеріалів у відповідності до правила Гольдшміда (у межах ідеалізованої моделі твердої сфери) показала, що фактор толерантності *t* ($0,86 < t < 1,0$) для сполук типу $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I})_9$ (відповідно 0.9983, 0.9747) вищий, ніж для

сполук типу $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I})_6$ (відповідно 0.9267, 0.9101), значення октаедричного фактору μ ($\mu > 0.41$) навпаки вищий для сполук типу Cs_2TeX_6 [23]. Це зумовлено формуванням стабільних фаз за участю октаедричних

комплексних іонів $[\text{SbX}_6]^{3-}$ та $[\text{TeX}_6]^{2-}$. Будову комплексного аніону $[\text{TeX}_6]^{2-}$ нами представлено в [33].

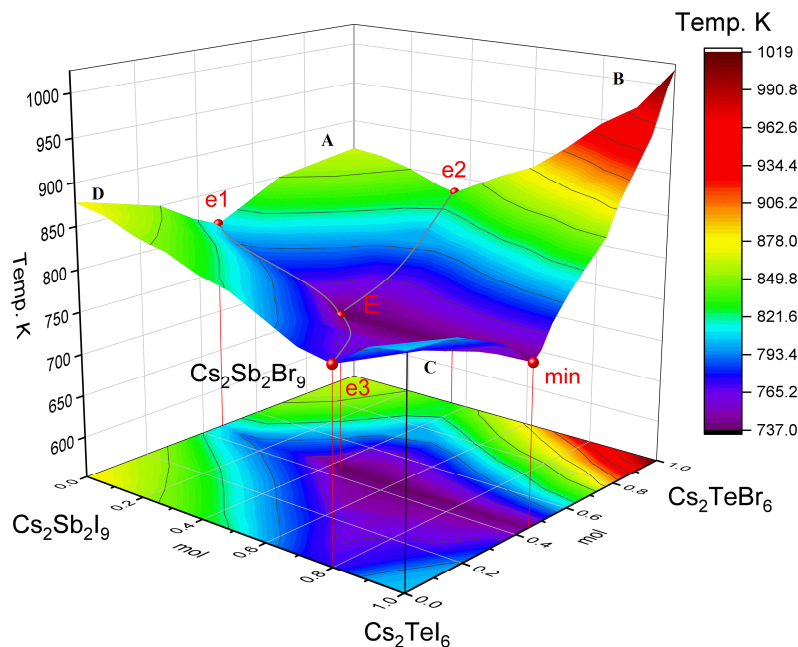


Рис. 2. Поверхня ліквідусу системи $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ та її проєкція на концентраційний трикутник.

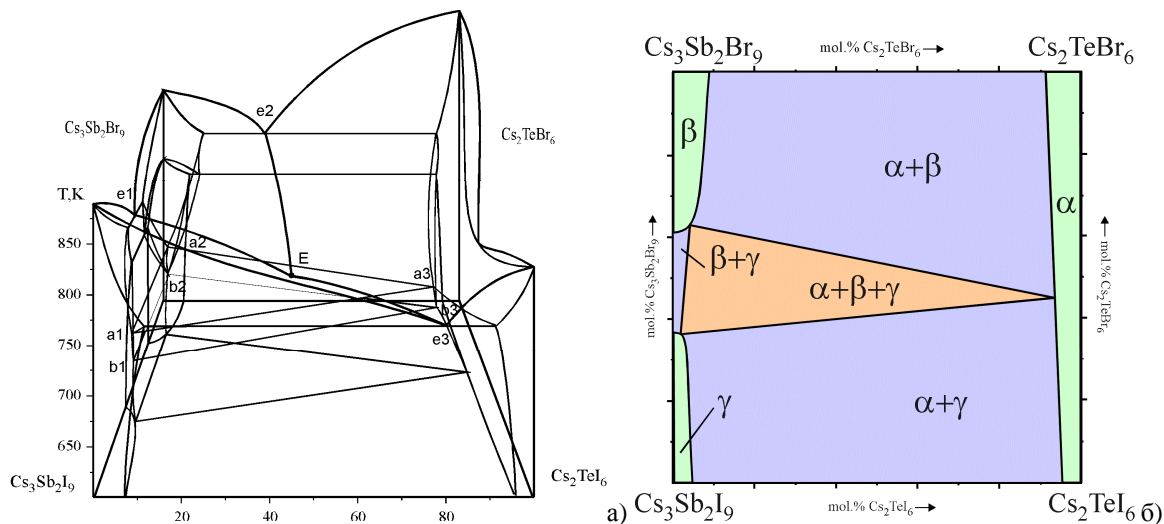


Рис. 3. Просторова діаграма стану (а) та ізотермічний переріз при 573 К (б) системи $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$.

Розглянемо у межах теорії кристалічного поля лігандів (ТКП) та методу молекулярних орбіталей (МО) будову октаедричних комплексних іонів $[\text{SbX}_6]^{3-}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), в яких виявлено лише σ -зв'язки. Перекриття атомних орбіталей центрального іону Sb^{3+} та шести лігандів X^- сприяє

виникненню серії МО (рис.4). У відповідності до ТКП ліганди слабого поля, до яких відносяться іони Br^- , I^- , формують зовнішньо-орбітальні октаедричні комплекси з sp^3d^2 гібридизацією центрального іону металу [34].

У комплексному аніоні $[\text{SbX}_6]^{3-}$ (X – галоген) проявляється sp^3d^2 гібридизації електронних орбіталей центрального атома Sb ($4d$ орбіталі іона Sb^{3+} не беруть участі в комплексоутворенні). У процесі реалізації іона Sb^{3+} відбувається відрив $5p^3$ -електронів. На $5s$ -рівні залишаються два електрони, на $4d$ -рівні – десять електронів. Три $5d$ -орбіталі (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) ізольованого іона Sb^{3+} не беруть участь в утворенні зв'язків і формують три t_{2g} незв'язувальні молекулярні орбіталі. Утворення серій зв'язувальних і розпушуючих молекулярних орбіталей у комплексі $[\text{SbX}_6]^{3-}$ відбувається за рахунок перекриття двох $5d$ - (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), трьох $5p$ - і однієї $5s$ -орбіталей з p -орбітальми іонів галогену (рис.4). Оскільки $5d$ -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня знаходяться на меншій відстані від іонів лігандів, ніж $4d$ -орбіталі передостаннього рівня, то це призводить до більш щільного перекриття d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ -орбіталей з p -орбітальми іонів галогену з утворенням молекулярних двох зв'язувальних e_g та двох розпушуючих e_g^* .

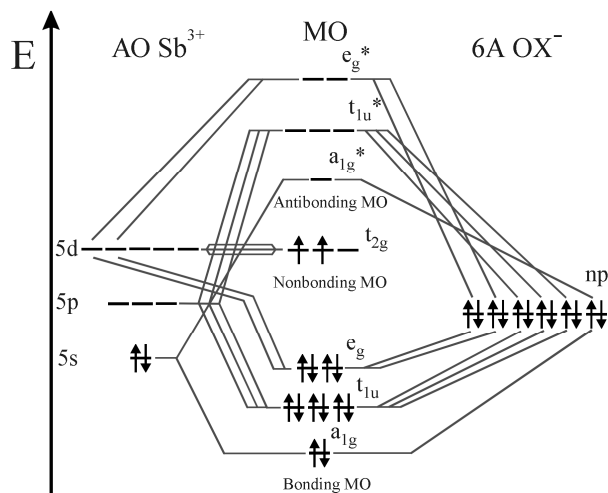


Рис. 4. Схема розподілу електронів на молекулярних орбітальх комплексного аніону $[\text{SbX}_6]^{3-}$ (X – галоген).

Властивості сполук типу Cs_2TeX_6 і $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ залежать від ступеня перекривання орбіталей центрального атома (Sb, Te) комплексоутворювача та лігандів (галогенами). Відомо, що ступінь окиснення металу-комплексоутворювача впливає на щільність перекриття його гібридних орбіталей з орбітальми ліганду. Іон Te^{4+} з більш високим ступенем окиснення ніж Sb^{3+} за рахунок більшої різниці зарядів утворює

Заповнена двома спареними електронами $5s$ -орбіталь та три вільні $5p$ -орбіталі разом з чотирма p -орбітальми іонів галогену формують чотири зв'язувальні (одну a_{1g} , три t_{1u}) та чотири розпушуючі (одну a_{1g}^* , три t_{1u}^*) молекулярні орбіталі. Із 14 валентних електронів (2 електронів іону Sb^{3+} та 12 електронів лігандів – іонів галогену X^-) 12 електронів заповнюють зв'язувальні a_{1g} , t_{1u} , e_g , 2 електрони – незв'язувальні t_{2g} молекулярні орбіталі (у відповідності до правила Хунда по одному неспареному електрону на орбіталі). Розпушуючі a_{1g}^* , t_{1u}^* , e_g^* орбіталі залишаються незаповненими. Утворюється високоспіновий зовнішньо-орбітальний октаедричний комплексний іон $[\text{SbX}_6]^{3-}$. Відсутність участі d -електронів Sb в утворенні зв'язків підтверджується результатами квантово-механічних розрахунків DOS-структури (густини станів) – участь в утворенні рівнів валентної зони та зони провідності беруть тільки s - та p -електрони Sb (рис.5).

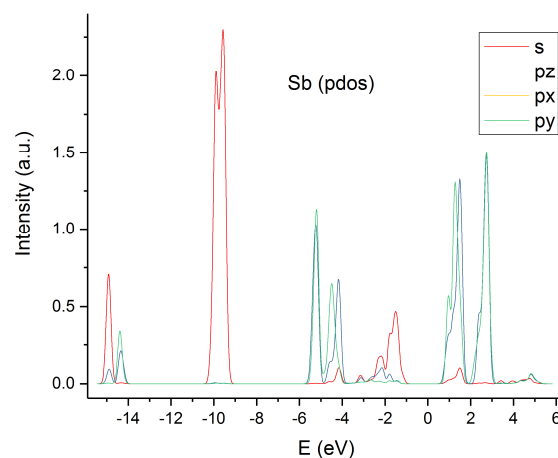


Рис. 5. Парціальна густина станів (pdos) s -, p -електронів атома Sb в сполучі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

менш віддалені до атомів галогену d -орбіталі, тому зв'язки Te-X більш щільні по відношенню до Sb-X . Також, галогенід-іони ближче підходять до меншого за розмірами і більш високо зарядженому іону Te^{4+} (радіуси іонів в кристалах $r_{\text{іон}} \text{Te}^{4+} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{іон}} \text{Sb}^{3+} = 0.60 \text{ \AA}$ [35]) і більш сильніше взаємодіють з його d -орбітальми. Це добре узгоджується з результатами кристалоструктурних розрахунків сполук

типу Cs_2TeX_6 і $Cs_3Sb_2X_9$. Відстані Sb–Br(I) дорівнюють 2.881÷2.836 Å та 2.876÷3.208 Å відповідно, що більші за аналогічні Te–Br(I) – 2.695 Å та 2.730 Å відповідно [23]. На рис.6 представлені моделі розподілу електронної густини в сполуках, які характеризують тип хімічних зв'язків (розрахунки та візуалізація здійснені з використанням програми *Vesta 3* [27]). Зв'язки Sb–Br(I) більш поляризовані ніж Te–Br(I), що вказує на посилення іонної компоненти хімічного зв'язку при переходах Te→Sb.

Електронна структура та оптичні властивості сполук Cs_2TeX_6 і $Cs_3Sb_2X_9$

Ab initio квантово-хімічні розрахунки електронної структури сполук Cs_2TeX_6 і $Cs_3Sb_2X_9$ здійснювали DFT методом (теорія функціоналу густини) з використанням програмного пакету *Quantum Espresso*.

Геометричну оптимізацію структури сполук проводили на основі ітераційного методу самоузгодженого поля (SCF) на основі алгоритму Брюдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS). Зонну структуру сполук $Cs_2TeBr_6(I)_6$, $Cs_3Sb_2Br_9(I)_9$ та твердого розчину складу $Cs_2TeBr_3I_3$ розраховували по лініях, що з'єднують високі точки симетрії першої зони Бріллюена (БЗ) (рис.7). На основі теоретичних обчислень зонної структури загальної густини станів (DOS) (рис.8-9) було визначено криві розподілу енергії електронних станів у валентній зоні (ВЗ) та зоні провідності (ЗП) (рис.10). Результати DFT розрахунків (напівпровідниковий тип, енергія кристалічної комірки, енергія на атом, енергія Фермі, максимум валентної зони, мінімум зони провідності, ширина забороненої зони) представлені в таблиці 1.

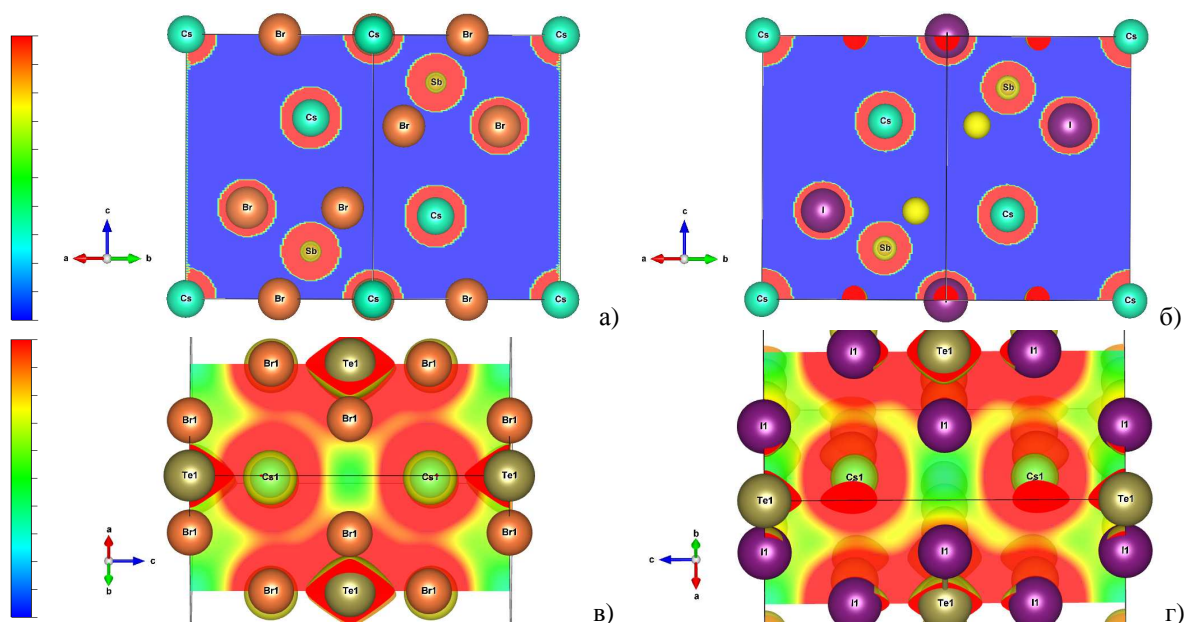


Рис. 6. Модель розподілу електронної густини у сполуках $Cs_3Sb_2Br_9(I)_9$, $Cs_2TeBr_6(I)_6$ (роздільна здатність 0.05 Å).

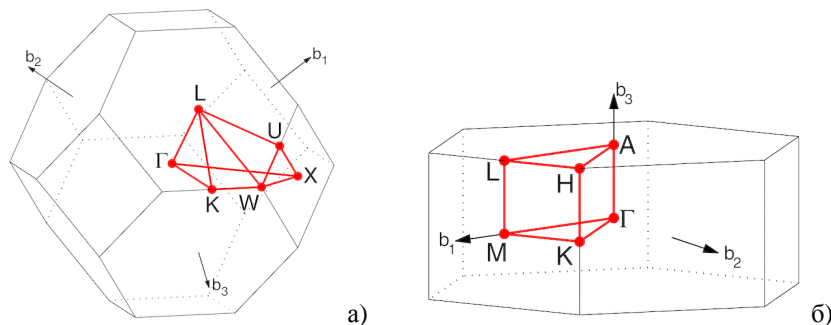


Рис. 7. Перша зона Бріллюена для гранецентрованої кубічної (FCC) (а) та гексагональної (HEX) (б) комірок. [Setyawan and Curtarolo, Doi: 10.1066/j.commatsci.2020.05.010]

Таблиця 1. Характеристичні параметри електронної структури сполук Cs_2TeX_6 та $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$

Сполука	Н/п тип	$E_{\text{кр}}, \text{Ry}$	$E/\text{ат}, \text{Ry}$	$E_{\text{Фермі}}, \text{eV}$	$VZ_{\text{max}}, \text{eV}$	$3\text{П}_{\text{min}}, \text{eV}$	E_g, eV
Cs_2TeBr_6	непрямозон.	-179.66	-19.96	1.35	-1.10	1.14	2.24
$\text{Cs}_2\text{TeBr}_3\text{I}_3$	непрямозон.	-168.44	-16.50	2.67	-0.70	0.73	1.43
Cs_2TeI_6	непрямозон.	-157.21	-17.47	1.60	-0.69	0.66	1.35
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	прямозон.	-45.51	-3.21	2.04	-0.88	1.30	2.18
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	непрямозон.	-74.76	-5.29	1.93	-0.95	0.92	1.87

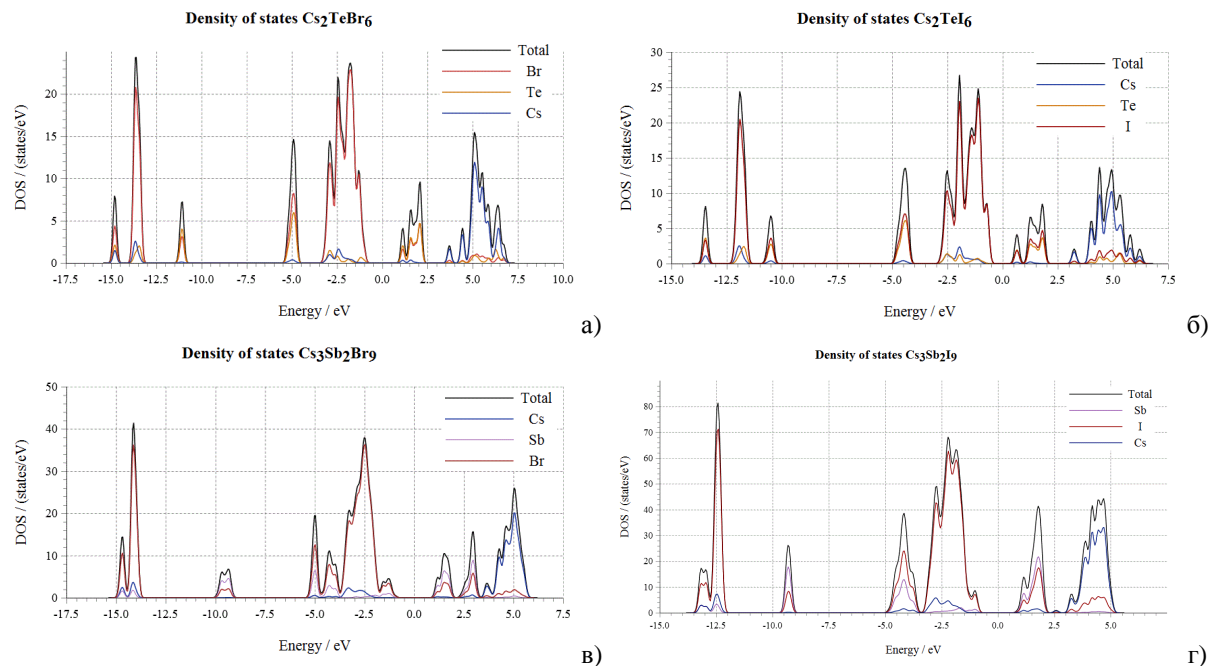


Рис. 8. Загальна та парціальна густина станів (DOS) сполук Cs_2TeBr_6 (а), Cs_2TeI_6 (б), $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (в), $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (г).

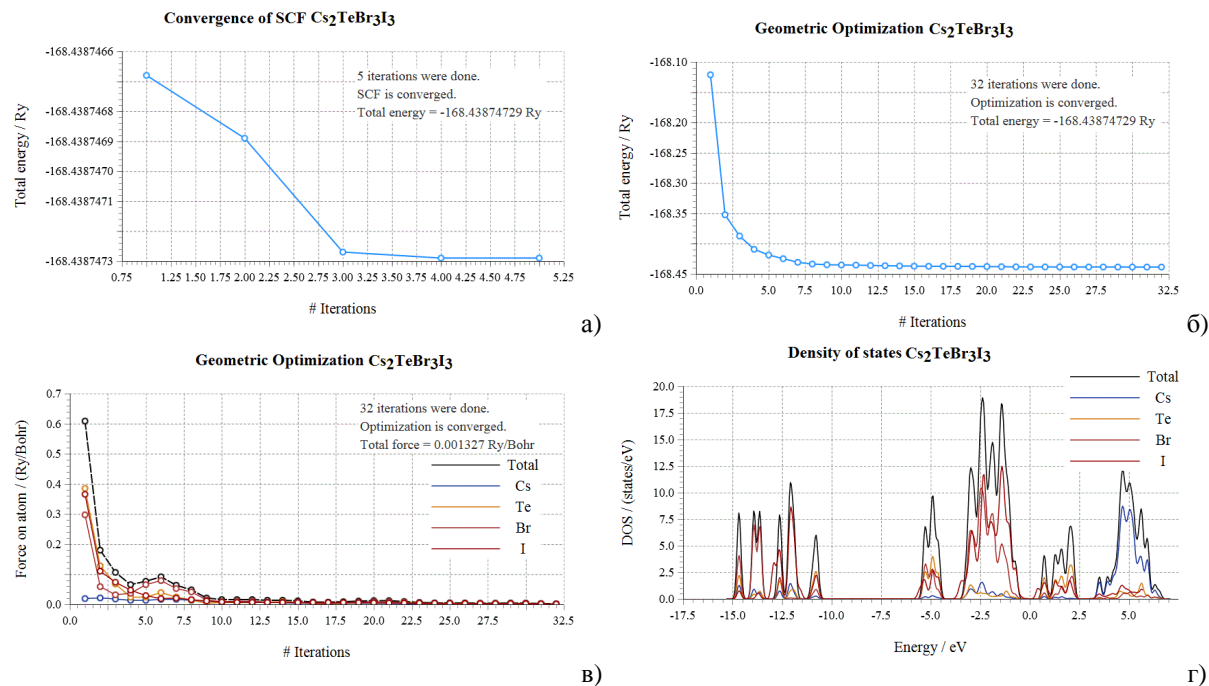


Рис. 9. Результати збіжності методом SCF (а), геометричної оптимізації (б,в), загальної та парціальної густини станів (DOS) (г) твердого розчину $\text{Cs}_2\text{TeBr}_3\text{I}_3$.

Енергія кристалічної ґратки ($E_{кр}$) для сполук типу Cs_2TeX_6 більша по відношенню до сполук типу $Cs_3Sb_2X_9$, що пояснюється більшою ковалентністю зв'язків у комплексних іонах $[TeX_6]^{2-}$ ніж у $[SbX_6]^{3-}$ (рис.6). Адитивна зміна $E_{кр}$ у напрямку $Cs_2TeBr_6 \rightarrow Cs_2TeBr_3I_3 \rightarrow Cs_2TeI_6$ добре узгоджується із утворенням неперервних рядів твердих розчинів $Cs_2TeBr_{6-x}I_x$ ($0 \leq x \leq 6$).

Для характеристики походження енергетичних рівнів у досліджуваних сполуках були розраховані загальна та парціальна густина станів (DOS). Як бачимо з рис.8а-б для сполук типу Cs_2TeX_6 верх валентної зони (ВЗ) утворюють $Te\ 5s$, $Br\ 4p$ (або $I\ 5p$) стани, в той час як дно зони провідності (ЗП) утворюють $Te\ 5p$ стан для Cs_2TeBr_6 , $Te\ 5p$ та $I\ 5d$ для Cs_2TeI_6 . Оптична заборонена зона (E_g) формується переходами $Br\ 4p$ ($I\ 5p$) $\rightarrow Te\ 5p$ або $Te\ 5s \rightarrow Te\ 5p$. У сполучі Cs_2TeBr_6 для Цезію $5p$ стан розташований при -14.8 еВ, -13.6 еВ, -2.9 еВ, -2.3 еВ, $6s$ стан при 3.7 еВ, 4.4 еВ, 6.5 еВ, $5d$ стан при $4.5 \div 6.5$ еВ (серія піків); для Телуру $5s$ стан при -14.5 еВ, -11.1 еВ, -1.8 еВ та -1.2 еВ, $4d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при -13.6 еВ, $4d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при $-3.5 \div -2$ еВ (серія піків), $5p$ стан при -13.6 еВ, -4.9 еВ, $1.2 \div -2.2$ еВ (серія піків), $5d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при $4.5 \div 6.0$ еВ (серія піків), $5d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при $5.0 \div 6.7$ еВ (серія піків); для Брому $4s$ стан при -13.6 еВ та -11.1 еВ, $4p$ стан при $-2.9 \div -1.3$ еВ (серія піків) та при $1.1 \div 2.1$ еВ. У сполучі Cs_2TeI_6 для Цезію $5p$ стан розташований при -13.4 еВ, -12.0 еВ та -7.5 еВ, $6s$ стан при 3.2 еВ та 4.4 еВ, $5d$ стан при $4.0 \div -6.2$ еВ (серія піків); для Телуру $5s$ стан при -13.5 еВ, -10.5 еВ та -1.2 еВ, $4d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при -11.7 еВ, $4d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при $-2.5 \div -2.0$ еВ (серія піків), $5p$ стан при $0.7 \div 1.8$ еВ (серія піків), $5d$ стан при $4.0 \div 6.2$ еВ (серія піків); для Йоду $5s$ стан при -12.5 еВ та -10.5 еВ, $4d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при -4.5 еВ, $4d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при -1.9 еВ, -1.1 еВ, $5p$ стан при $-2.5 \div -0.7$ еВ (серія піків) та при $0.6 \div 1.2$ еВ, $5d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при $0.7 \div 1.8$ еВ, $5d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при $4.0 \div 5.8$ еВ (серія піків).

Для сполук типу $Cs_3Sb_2X_9$ верх ВЗ утворюють $Br\ 4p$ (або $I\ 5p$) стани, дно ЗП

утворюють $Sb\ 5p$ стан для $Cs_3Sb_2Br_9$, $Sb\ 5p$ та $I\ 5d$ для $Cs_3Sb_2I_9$ (рис.8в-г). Оптична E_g формується відповідно переходами $Br\ 4p \rightarrow Sb\ 5p$ та $I\ 5p \rightarrow Sb\ 5p$ (або $Sb\ 5s \rightarrow Sb\ 5p$). У сполучі $Cs_3Sb_2Br_9$ для Цезію $5p$ стан відповідає -14.8 еВ, -14.3 еВ, -9.7 еВ, -9.3 еВ, -4.3 еВ, -3.8 еВ, $6s$ стан 2.8 еВ, 3.7 еВ, $4.3 \div 5.2$ еВ, $5d$ $1.3 \div 1.9$ еВ (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$), $4.1 \div 5.8$ еВ (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}); для Стибію $5s$ стан при -14.9 еВ, $-9.9 \div -9.5$ еВ, -2.3 еВ та -1.5 еВ, $5p$ стан при $0.9 \div 2.7$ еВ (4 піки); для Брому $4s$ стан -14.8 еВ та -14.3 еВ, $4p$ стан при $-5.2 \div -1.4$ еВ (серія піків) та $1.0 \div 2.7$ еВ. У сполучі Cs_2TeI_6 для Цезію $5p$ стан розташований при $-13.3 \div -12.5$ еВ, -4.1 еВ та $-2.7 \div -1.7$ еВ, $6s$ стан при $-2.7 \div -1.7$ еВ, 1.2 еВ, 1.8 еВ, $2.6 \div 5.0$ еВ, $5d$ стан при 1.7 еВ, 2.1 еВ та $3.4 \div 4.8$ еВ (серія піків); для Стибію $5s$ стан при -13.2 еВ, -12.5 еВ, -1.4 еВ та -0.9 еВ, $5p$ стан при 1.2 еВ, 1.8 еВ; для Йоду $5s$ стан при $-13.3 \div -12.5$ еВ, $4d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при -4.3 еВ, $4d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при -2.8 еВ, $5p$ стан при $-4.7 \div -3.7$ еВ, $-2.5 \div -0.7$ еВ (серія піків), $5d$ стан (d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$) при $1.2 \div 1.9$ еВ, $5d$ стан (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) при $3.4 \div 4.8$ еВ (серія піків).

Як бачимо з рис.10 розрахункові значення ширини забороненої зони становлять $E_g = 2.24$ еВ (Cs_2TeBr_6), $E_g = 1.43$ еВ (Cs_2TeI_6), $E_g = 2.18$ еВ ($Cs_3Sb_2Br_9$), $E_g = 1.87$ еВ ($Cs_3Sb_2I_9$) та $E_g = 1.35$ еВ ($Cs_2TeBr_3I_3$). При переході $Br \rightarrow I$ у сполуках-аналогах спостерігається зменшення величини E_g , що пов'язано із зростанням металічної складової хімічного зв'язку. Також, величина енергії Фермі (E_{Fermi}) для телурвмісних сполук більша по відношенню до стибійвмісних. Для всіх досліджуваних перовскітних сполук (окрім $Cs_3Sb_2Br_9$) максимум валентної зони (VZ_{max}) та мінімум зони провідності ($ЗП_{min}$) розташовані в різних точках зони Брьоллена (рис.10а,б,г,д), що відносить їх до непрямоzonних напівпровідників. Для сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ максимум VZ_{max} та мінімум $ЗП_{min}$ співпадають, що вказує на прямоzonний тип напівпровідника (рис.10в).

Результати вивчення спектрів флуоресценції (RF) сполук $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ та $Cs_2TeBr_6(I_6)$ (рис.11) показали, що максимальні піки в зоні поглинання

відповідають 395 ± 5 нм та 468 ± 5 нм (УФ область), зона реадсорбції припадає на видиму частину спектра, максимуми спектрів випромінювання відповідають 730 ± 5 нм та 877 ± 5 нм (ІЧ-область). Максимальне співвідношення між інтенсивностями

спектрів випромінювання та поглинання I_{rad}/I_{ab} складає 3.61 для $Cs_3Sb_2Br_9$ та 3.31 для $Cs_3Sb_2I_9$. Для сполук $Cs_2TeBr_6(I_6)$ відношення дещо менші за значеннями і становлять $I_{rad}/I_{ab} = 1.2 \div 2.26$.

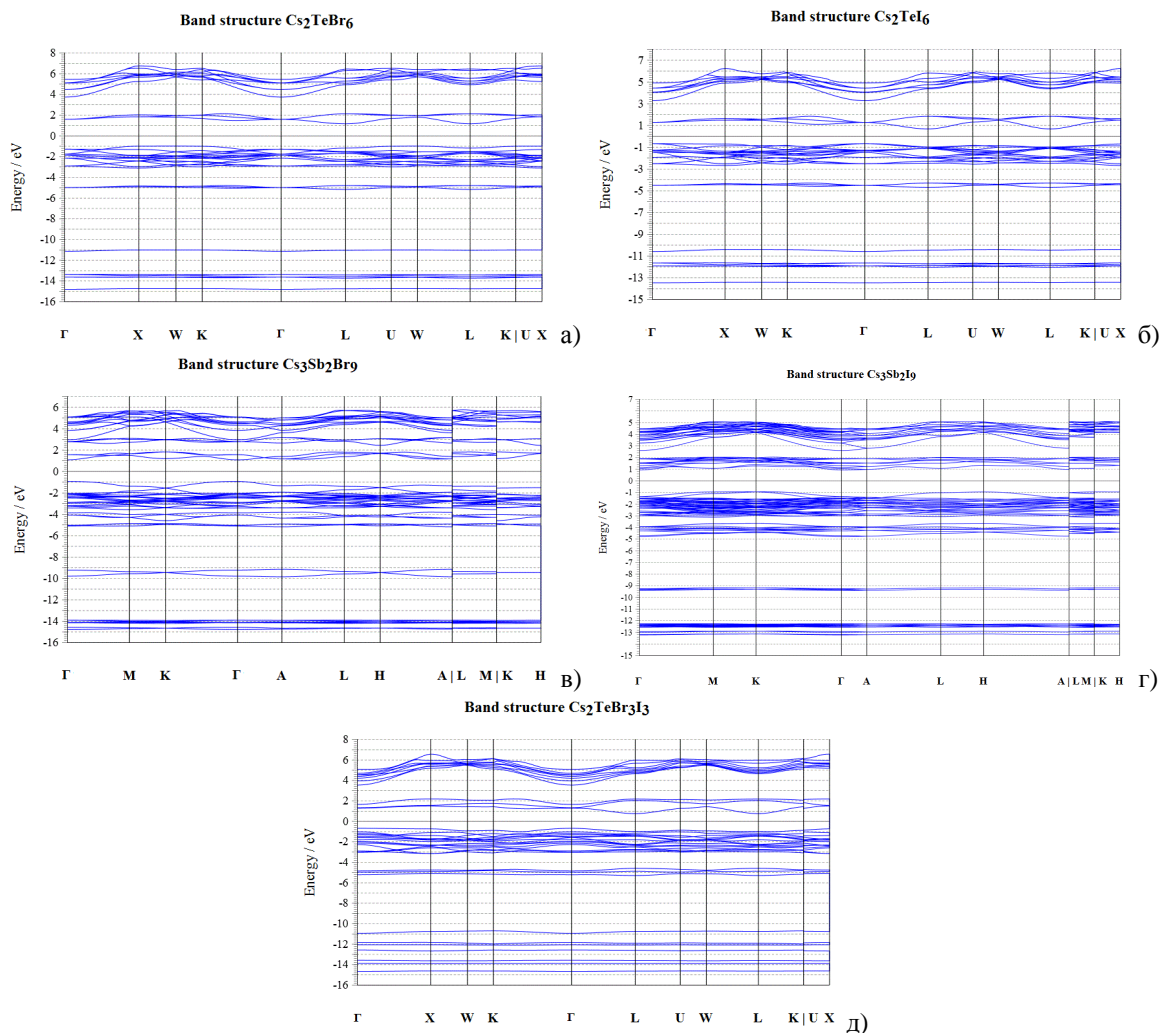


Рис. 10. Зонна структура сполук Cs_2TeBr_6 (а), Cs_2TeI_6 (б), $Cs_3Sb_2Br_9$ (в), $Cs_3Sb_2I_9$ (г), твердого розчину $Cs_2TeBr_3I_3$ (д).

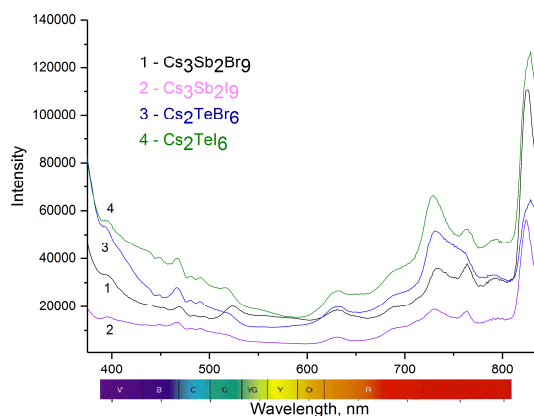


Рис. 11. RF-спектри сполук $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ та $Cs_2TeBr_6(I_6)$.

Проведені оптичні дослідження вказують на можливість використання перовскітних сполук типу $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ як перспективних функціональних матеріалів для елементів сонячних панелей

Висновки

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, МСА) із залученням математичного моделювання вивчено фазові рівноваги у взаємній системі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$. Показано, що завдяки утворенню неперервних рядів твердих розчинів у системі $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeI}_6$ досліджувана взаємна система веде себе як квазіпотрійна $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ (відбувається нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta' + \gamma$, температура 737 К, склад 26 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 32 мол.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, 19 мол.% Cs_2TeBr_6 , мол.% Cs_2TeI_6). З позицій ТКП та МО розглянуто будову комплексного октаедричного іону $[\text{SbX}_6]^{3-}$ (X – галоген), який характеризується sp^3d^2 гібридизацією електронних орбіталей центрального атома Sb. *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використанням метода теорії функціоналу густини (DFT) показали, що всі досліджувані сполуки (окрім $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$) відносяться до непрямо зонних напівпровідників з шириною забороненої зони $E_g = 2.24$ eV (Cs_2TeBr_6), $E_g = 1.43$ eV (Cs_2TeI_6), $E_g = 2.18$ eV ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$), $E_g = 1.87$ eV ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) та $E_g = 1.35$ eV ($\text{Cs}_2\text{TeBr}_3\text{I}_3$). Оптичні дослідження спектрів флуоресценції перовскітних сполук типу $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ вказують на можливість їх використання як перспективних функціональних матеріалів для елементів сонячних панелей.

Список використаних джерел

1. Мисак Й. С., Озарків І. М., Адамовський М. Г., Максимів В. М., Туниця Т. Ю. Нетрадиційні джерела енергії: теорія і практика. Львів: *НВФ «Укр. технології»*, 2013. С. 356.
2. 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.
3. Vidyasagar C.C., Munoz Flores B.M., Jimenez Perez V.M. Recent Advances in Synthesis and Properties of Hybrid Halide Perovskites for

- Photovoltaics. *Nano-Micro Lett.* 2018, 10, 68. Doi: 10.1007/s40820-018-0221-5.
4. Bohee Hwang, Chungwan Gu, Donghwa Lee, Jang-Sik Lee. Effect of halide-mixing on the switching behaviors of organic-inorganic hybrid perovskite memory. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1), 43794. Doi: 10.1038/srep43794.
5. 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.
6. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr_3 Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6(13), 2452–2456. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00968.
7. 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.
8. 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.
9. Mosconi E., Amat A. Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C*. 2013, 117(27), 13902–13913. Doi: 10.1021/jp4048659.
10. 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.
11. 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.
12. Filip M.R., Giustino F. Computational Screening of Homovalent Lead Substitution in Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C*. 2016, 120(1), 166–173. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11845.
13. Körbel S., Marques M.A., Botti S. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput *ab initio* calculations. *J. Mater. Chem. C*. 2016, (15), 3157–3167. Doi: 10.1039/C5TC04172D.
14. Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J. Zhu K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning

Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* 2016, 28(1), 284–292. Doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.

15. 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 ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9(2), 656–662. Doi: 10.1039/C5EE03255E.

16. A.E. 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, 8453–8464. Doi: 10.1021/jacs.6b03207.

17. 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. $Cs_2InAgCl_6$: 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.

18. Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Murali B., Alarousu E., Burlakov V.M., Peng W., Dursun I., Wang L.F., He Y., Maculan G., Goriely A., Wu T., Mohammed O.F., Bakr O.M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Commun.* 2015, 6, 7586–7592. Doi: 10.1038/ncomms8586.

19. Зырянов В.Г., Петров Е.С. Диаграммы состояния систем $CsI-SbI_3$ и $RbI-SbI_3$. *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.* 1974, В2(4), 109–111.

20. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах $CsBr-Bi(Sb)Br_3$, получение и свойства образующихся соединений. *Неорган. матер.* 1991, 27(3), 611–615.

21. 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. *Inorgan. Mater.* 2002, 38, 859–863. Doi: 10.1023/A:1019747432003.

22. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V. Phase relations in the systems $A_2TeI_6-Tl_2TeI_6$ ($A = K, Rb, Cs$) and $A_2TeBr_6-A_2TeI_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl(I)$). *Inorgan. Mater.* 2005, 41, 298–302. Doi: 10.1007/s10789-005-0127-8.

23. 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.

24. Stercho I., Pogodin A., Kokhan O., Barchiy I., Fedorchuk A., Kityk I., Piasecki M. Interaction in the

system based on the $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ and $Cs_2TeBr_6(I_6)$ compounds. *Chem. Met. Alloys.* 2017, 10 (3/4), 113–119.

25. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag.* 1997, 61, 65–67. Doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.

26. Kraus W.J., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Appl. Crystallogr.* 1996, 29(3), 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.

27. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.

28. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter.* 2017, 29(46), 465901–465912. Doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.

29. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg.* 1996, 67, 155–178. Doi: 10.1007/978-3-642-61478-1_10.

30. Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Kun S.V., Barchiy I.E., Kun A.V., Sidei V.I. Complex halogenides $A_3B_2C_9$ ($A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - Br,I$) type and solid solutions based on they. *Inorgan. Mater.* 1997, 33(4), 431–435.

31. 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.

32. Stercho I.P., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Sidei V.I., Malakhovska T.A. Phase diagrams of the $Cs_3Sb_2I_9-Cs_2TeI_6$ and $Rb_3Sb_2I_9-Rb_2TeI_6$ systems. *Chem. Met. Alloys.* 2013, 6, 192–195.

33. Barchiy I., Zubaka O., Peresh E., Sidei V., Kokhan O., Stercho I., Fedorchuk A., Piasecki M. Reciprocal $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$ system: phase relation, crystal and electronic structures. *Chem. Met. Alloys.* 2020, 13, 14–22.

34. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. Київ: *Либідь*. 2004. С. 424.

35. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. Москва: *Издательство стандартов*, 1986. С. 240.

RECIPROCAL $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 + \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ SYSTEM: PHASE EQUILIBRIA, ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF INTERMEDIATES COMPOUNDS

¹Barchiy I., ¹Zubaka O., ¹Stercho I., ¹Kokhan A., ¹Pogodin A., ¹Peresh E.,
²Fedorchuk A., ¹Shpenyk O., ¹Molnar O.

¹*Uzhhorod National University, Pidgirna St., 46, 88000 Uzhgorod, Ukraine*

²*Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv,
Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua*

Cs- and Rb-containing halide double perovskites of $\text{A}_2\text{B}_1\text{B}_2\text{X}_6$ type and vacant-ordered perovskites of $\text{A}_2\text{B}\square\text{X}_6$ type (where \square vacancy) are potential compounds for photovoltaic materials.

Phase equilibria in the reciprocal $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 - \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ system were studied by methods of physicochemical analysis (DTA, X-ray, MSA) with the involvement of mathematical modeling.

The $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, Cs_2TeBr_6 , Cs_2TeI_6 ternary compounds melts congruently at 864 K, 1019 K, 806 K, 876 K, respectively. The compound $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ has a polymorphic transformation at 791 K. Limited solid solutions are formed in the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 - \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ system: α based on $\text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$, β and β' based on the low- and high-temperature modification of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, respectively, and γ based on $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. Due to the formation an unlimited solid solution in the $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$ system (can be considered as one component $\text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$) the investigated system may be presented as the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 - \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 - \text{Cs}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{I}_x$ quasiternary system (characterized by eutectic invariant process $L \leftrightarrow \alpha + \beta' + \gamma$ at 737 K, 26 mol.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, 32 mol.% $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, 19 mol.% Cs_2TeBr_6 , mol.% Cs_2TeI_6).

Consider the structure of octahedral $[\text{SbX}_6]^{3-}$ complex ions within ligand field theory (LFT) and the molecular orbital (MO) method are detected. The structure of octahedral $[\text{SbX}_6]^{3-}$ complex ions are characterized by sp^3d^2 hybridization. *Ab initio* quantum-mechanical calculations of the electronic structure by DFT method were showed that all investigated compounds (except $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$) belongs to indirect type semiconductors with band gaps $E_g = 2.24$ eV (Cs_2TeBr_6), $E_g = 1.43$ eV (Cs_2TeI_6), $E_g = 2.18$ eV (direct type semiconductor $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$), $E_g = 1.87$ eV ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) and $E_g = 1.35$ eV ($\text{Cs}_2\text{TeBr}_3\text{I}_3$).

Optical studies of the fluorescence spectra of perovskite compounds of the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ type indicate the possibility of their use as promising functional photovoltaic materials for solar cell elements.

Keywords: halide perovskite; phase diagram; *Ab initio* calculations; electronic structure; RF spectra.

References

1. Mysak Y. S., Ozarkiv I. M., Adamovskiy M. H., Maksymiv V. M., Tynytsia T. Yu. *Netradytsiini dzherela enerhii: teoriia i praktyka*. Lviv: NVF «Ukr. tekhnolohii», 2013. S. 356 (in Ukr.).
2. 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.
3. Vidyasagar C.C., Munoz Flores B.M., Jimenez Perez V.M. Recent Advances in Synthesis and Properties of Hybrid Halide Perovskites for Photovoltaics. *Nano-Micro Lett.* 2018, 10, 68. Doi: 10.1007/s40820-018-0221-5.
4. Bohee Hwang, Chungwan Gu, Donghwa Lee, Jang-Sik Lee. Effect of halide-mixing on the switching behaviors of organic-inorganic hybrid perovskite memory. *Sci. Rep.* 2017, 7(1), 43794. Doi: 10.1038/srep43794.
5. 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.

6. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6(13), 2452–2456. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00968.
7. McMeekin D.P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G.E., Saliba M., Hörantner 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.
8. 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 CH₃NH₃SrI₃. *J. Phys. Chem. C*. 2015, 119(46), 25673–25683. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06436.
9. Mosconi E., Amat A. Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C*. 2013, 117(27), 13902–13913. Doi: 10.1021/jp4048659.
10. 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.
11. Sutton R.J., Eperon G.E., Miranda L., Parrott E.S., Kamino B.A., Patel J.B., Hörantner 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.
12. Filip M.R., Giustino F. Computational Screening of Homovalent Lead Substitution in Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C*. 2016, 120(1), 166–173. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11845.
13. Körbel S., Marques M.A., Botti S. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput *ab initio* calculations. *J. Mater. Chem. C*. 2016, (15), 3157–3167. Doi: 10.1039/C5TC04172D.
14. Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J. Zhu K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* 2016, 28(1), 284–292. Doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
15. 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 ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9(2), 656–662. Doi: 10.1039/C5EE03255E.
16. A.E. 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 Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8453–8464. Doi: 10.1021/jacs.6b03207.
17. 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. Cs₂InAgCl₆: 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.
18. Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Murali B., Alarousu E., Burlakov V.M., Peng W., Dursun I., Wang L.F., He Y., Maculan G., Goriely A., Wu T., Mohammed O.F., Bakr O.M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Commun.* 2015, 6, 7586–7592. Doi: 10.1038/ncomms8586
19. Zyryanov V.G., Petrov E.S. Diagrammyi sostoyaniya sistem CsI-SbI₃ i RbI-SbI₃. *Izv. AN SSSR. Ser. him. nauk.* 1974, B2(4), 109–111 (in Russ.).
20. Kun S.V., Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Kun A.V. Fazovyye ravnovesiya v sistemah CsBr-Bi(Sb)Br₃, poluchenie i svoystva obrazuyuschihnya soedineniy. *Neorgan. mater.* 1991, 27(3), 611–615 (in Russ.).
21. Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Sidei V.I., Barchii I.E., Kun S.V., Kun A.V. Preparation, Stability Regions, and Properties of M₂TeI₆ (M = Rb, Cs, Tl) Crystals. *Inorgan. Mater.* 2002, 38, 859–863. Doi: 10.1023/A:1019747432003.
22. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V. Phase relations in the systems A₂TeI₆-Tl₂TeI₆ (A = K, Rb, Cs) and A₂TeBr₆-A₂TeI₆ (A = K, Rb, Cs, Tl(I)). *Inorgan. Mater.* 2005, 41, 298–302. Doi: 10.1007/s10789-005-0127-8.
23. 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 Cs₃Sb₂Br₉(I₉) and Cs₂TeBr₆(I₆). *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 1(37), 48–54 (in Ukr.).
24. Stercho I., Pogodin A., Kokhan O., Barchiy I., Fedorchuk A., Kityk I., Piasecki M. Interaction in the system based on the Cs₃Sb₂Br₉(I₉) and Cs₂TeBr₆(I₆) compounds. *Chem. Met. Alloys.* 2017, 10 (3/4), 113–119.
25. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag.* 1997, 61, 65–67. Doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
26. Kraus W.J., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Appl. Crystallogr.* 1996, 29(3), 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.
27. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.

28. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2017, 29(46), 465901–465912. Doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
29. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg*. 1996, 67, 155–178. Doi: 10.1007/978-3-642-61478-1_10.
30. 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. *Inorgan. Mater.* 1997, 33(4), 431–435.
31. 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.
32. Stercho I.P., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Malakhovska T.A. Phase diagrams of the $Cs_3Sb_2I_9$ – Cs_2TeI_6 and $Rb_3Sb_2I_9$ – Rb_2TeI_6 systems. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 192–195.
33. Barchiy I., Zubaka O., Peresh E., Sidey V., Kokhan O., Stercho I., Fedorchuk A., Piasecki M. Reciprocal $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$ system: phase relation, crystal and electronic structures. *Chem. Met. Alloys*. 2020, 13, 14–22.
34. Skopenko V.V., Savranskyi L.I. Koordynatsiina khimii. Kyiv: *Lybid*, 2004. S. 424 (in Ukr.).
35. Batsanov S.S. Eksperimentalnyie osnovyi strukturnoy himii. Moskva: *Izdatelstvo standartov*, 1986. S. 240 (in Russ.).