

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

Стерчо І.П., к.х.н., доц.; Зубака О.В., к.х.н., доц.; Барчій І.Є., д.х.н., проф.;  
Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; Кохан О.П., к.х.н., доц.; Погодін А.І., к.х.н., н.с.

## 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 $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$

Ужгородський національний університет, вул.Підгірна 46, м.Ужгород, 88000, Україна

Гібридні органо-неорганічні плюмбум-вмісні галогенідні перовскіти типу  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  останнім часом привертають значний інтерес в якості недорогих і високоефективних фотоелектричних перетворювачів [1-4]. Вони використовуються при створенні сонячних елементів завдяки рекордному ККД перетворення потужності (вище 22%), і переважають за своїми характеристиками полікристалічні і тонкоплівкові силіцієві фотоелектрики. Незважаючи на свою високу ефективність, їх широке комерційне застосування обмежується двома ключовими моментами – нестабільністю пристроїв (пов'язана з внутрішньої нестабільності матеріалу) і високою токсичністю (за рахунок водорозчинного  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Для усунення токсичності  $\text{Pb}$  розглядається ідея його заміщення на інші двовалентні катіони за межами групи ІVА. Проте виявилось, що такі сполуки володіють невисокими оптоелектричними властивостями для використання в якості сонячних елементів (занадто велику ширину забороненої зони) [5-8]. В цьому напрямку найбільш перспективним виглядають заміщення у структурах сполук двох іонів  $\text{Pb}^{2+}$  на один іон  $\text{M}^+$  і один іон  $\text{M}^{3+}$  (тобто  $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{M}^{3+}$ ), зберігаючи при цьому без змін загальне число валентних електронів. Також, у робота [9, 10] експериментально показано, що заміна невеликих кількостей іонів метиламонію ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) у підгратках неорганічними катіонами, таких як  $\text{Cs}^+$ , значно підвищує стабільність перовскітних плівок [11-13] по відношенню до органо-неорганічних гібридних перовскітів, а неорганічні перовскіти типу  $\text{CsPbX}_3$  демонструють високі електрофізичні показники [10]. В якості потенційних замін-

ників  $\text{Pb}^{2+}$  у сполуках запропоновано галогенідні подвійні перовскіти типу  $\text{A}_2\text{B}_1\text{B}_2\text{X}_6$  на основі  $\text{Bi}$  і  $\text{Ag}$ , вакантно-впорядковані подвійні перовскіти загальної формули  $\text{A}_2\text{BX}_6$  ( $\text{A}_2\text{B}\square\text{X}_6$ , де  $\square$  вакансія), а також перовскітні сполуки типу  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  [14-17].

Для з'ясування зв'язку «структура – властивість» для перовскітних сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ , які утворюють взаємну систему  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 + \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ , нами проведено аналіз зміни типу хімічного зв'язку у тернарних сполуках, а також вивчена можливість утворення твердих розчинів при одночасному катіон-катіонному ( $\text{Sb} \rightarrow \text{Te}$ ) та аніон-аніонному ( $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ ) заміщеннях.

Згідно літературних даних сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  утворюються у бінарних системах  $\text{CsBr}(\text{I})\text{-SbBr}_3(\text{I}_3)$  [18, 19],  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  – у системах  $\text{CsBr}(\text{I})\text{-TeBr}_4(\text{I}_4)$  [20, 21] і характеризуються конгруентним характером плавлення. Вивчення фізико-хімічної взаємодії у системах з одноаніонним заміщенням показало, що система  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних тернарних сполук [22], система  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$  – утворенням неперервного ряду твердих розчинів із мінімумом на кривих ліквідусу та солідусу [23]. Системи з катіон-катіонним заміщенням  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{-Cs}_2\text{TeBr}_6$  та  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$  відносяться до евтектичного типу з утворенням незначних областей гомогенності на основі тернарних фаз [24, 25].

Відомо, що кристалічна структура класичного перовскіту із загальною формулою  $\text{ABO}_3$  є кубічною і характеризується наявністю двох типів – кубооктаедричних ( $\text{KЧ}=12$ ) та октаедричних ( $\text{KЧ}=6$ ), які,

відповідно, займають атоми катіонів А і В (рис. 1) [26]. Октаедри  $\text{BO}_6$ , які з'єднані вершинами, утворюють нескінченний тривимірний каркас, у пустотах якого знаходяться А-катіони, що оточені дванадцятьма атомами Оксигену. Особливістю перовскітів типу  $\text{ABO}_3$  є те, що при заміщенні частини атомів катіонів А та В у відповідних підгратках, структура у цілому залишається стійкою, тобто структура є толерантною. Це дозволяє здійснювати не тільки ізовалентні заміщення, але і гетеро-валентні, із порушенням електронейтральності системи, що приводить до зміни кристалічної структури, утворенню дефектів, супроводжуються виникненням орторомбічних та ромбоєдричних деформацій [27]. Модифікація вихідної структурної матриці перовскіто-подібних фаз шляхом ізо- та гетеро-валентних заміщень приводить до появи комплексу важливих електрооптичних властивостей, що відкриває перспективи їх практичного використання [28-30].

Для оцінки кристалографічної стабільності матеріалів в структурі перовскіту розглядаються дві емпіричні величини у межах ідеалізованої моделі твердої сфери (правило Гольдшміда) – фактор толерантності ( $t$ ) і октаедричний фактор ( $\mu$ ).

Попередній статистичний аналіз усіх існуючих галогенідних перовскітів вказує на те, що формування перовскітної структури вимагає  $0,86 < t < 1,0$  та  $\mu > 0,41$  [31]. Розрахунок емпіричних величин для сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  здійснювали за формулами:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \times (R_B + R_X)}, \quad \mu = \frac{R_B}{R_X}$$

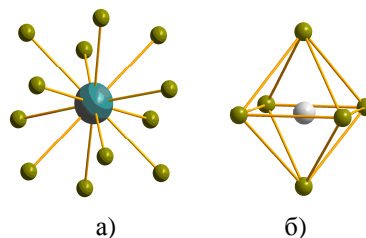


Рис. 1. Кубооктаедричне (КЧ=12) (а) та октаедричне (КЧ=6) (б) оточення катіонів А і В у структурі перовскіту типу  $\text{ABO}_3$ .

Для розрахунків  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  у даній роботі використовували іонні та кристалічні радіуси за Шенноном і Прюїтом (табл. 1). Проведені розрахунки (табл. 2) дозволяють зробити висновки про високу стабільність індивідуальних сполук та твердих розчинів на їх основі зі структурою перовскіту, особливо це стосується сполук  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ .

Таблиця 1. Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$

Символ	Електр. будова	$\chi$		$r_{\text{ков}}, \text{Å}$	$r_{\text{іон}}, \text{Å}$	
		[32,33]	[32]		[34]	[34]
Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	0.7	0.3	2.56(окт)	(+1) 1.67	1.88 (кч XII)
Sb	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	1.9	1.5	1.41(тетр)	(+3) 0.76	0.76 (кч VI)
Te	$[\text{Kr}]5s^25p^4$	2.1	2.1	1.41(тетр)	(+4) 0.64	0.64 (кч VI)
Br	$[\text{Ar}]4s^24p^5$	2.8	3.0	1.22(тетр)	(-1) 1.96	1.96 (кч VI)
I	$[\text{Kr}]5s^25p^5$	2.5	2.8	1.40(тетр)	(-1) 2.20	2.2 (кч VI)

Таблиця 2. Значення факторів толерантності ( $t$ ) і октаедричного ( $\mu$ ) для сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$

Сполука	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$
$t$ - критерій	0.9983	0.9747	0.9267	0.9101
$\mu$ - критерій	0.3878	0.3455	0.4949	0.4409

Таблиця 3. Кристалохімічні параметри сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$

Сполука	Сингонія	Пр. гр.	Параметри ґратки
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ [35]	тригон.	P-3m1	$a = 7.930(1)$ ; $c = 9.716(9) \text{ Å}$ , $V = 529.13 \text{ Å}^3$
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [36]	гексагон.	P 63/mmc	$a = 8.349(1)$ ; $c = 20.9160(10) \text{ Å}$ , $V = 1262.64 \text{ Å}^3$
$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ [37]	кубічна	Fm-3m	$a = 10.918(2) \text{ Å}$ , $V = 1301.46 \text{ Å}^3$
$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ [38]	кубічна	Fm-3m	$a = 11.700(4) \text{ Å}$ , $V = 1601.61 \text{ Å}^3$

Сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  кристалізуються у структурному типі  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  (табл. 3), який споріднений з шістьма іншими структурними типами, володіють однаковим складом і схожими принципами побудови. Структурний тип  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  належить більшості структур  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}^{\text{VII}}_9$ , які побудовані із гексагональних шарів  $\text{AC}^{\text{VII}}_3$ . Дане укладання характеризується щільною упаковкою, кожний атом А має у найближчому оточенні 12 атомів  $\text{C}^{\text{VII}}$ , проте не має найближчих

сусідів з атомів А. У щільно упакованій структурі атоми В займають октаедричні порожнини, де вони оточені шістьма атомами  $\text{C}^{\text{VII}}$  (у більшості випадків три менші відстані  $\text{B}-\text{C}^{\text{VII}}$  і три більші), утворюючи октаедри  $[\text{BC}^{\text{VII}}_6]$ . Розташування цих октаедрів  $[\text{BC}^{\text{VII}}_6]$  у структурі залежить від послідовності їх укладання. У структурах октаедри  $[\text{BC}^{\text{VII}}_6]$  з'єднані між собою поодинокими атомами  $\text{C}^{\text{VII}}$  (сполука  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ) (рис. 2а) або спільними гранями (сполука  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ).

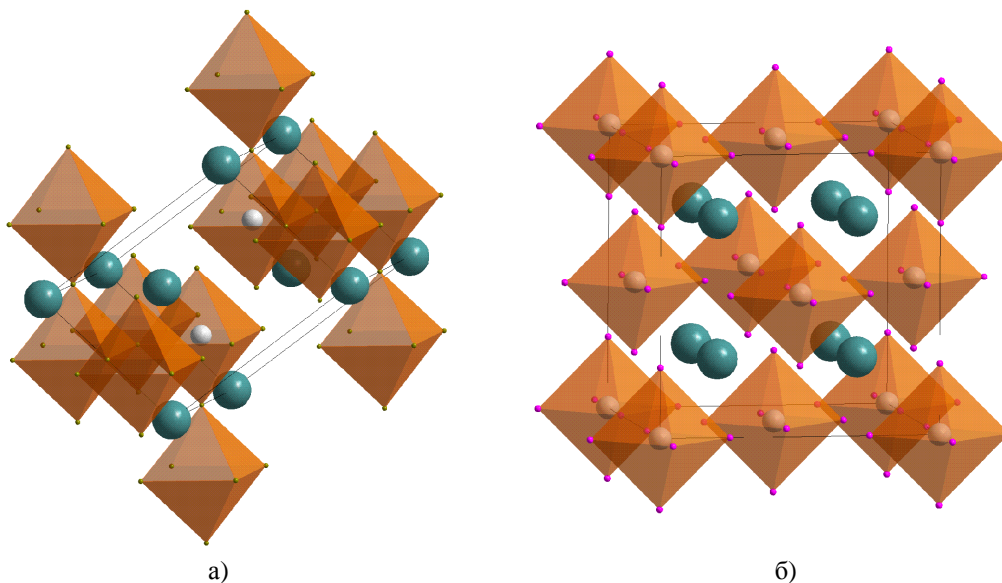


Рис. 2. Укладання поліедрів  $\text{BX}_6$  у кристалічних структурах сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  (а) та  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  (б).

Сполуки  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  кристалізуються у структурному типі  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  [39, 40]. Координаційні октаедри  $[\text{TeC}^{\text{VII}}_6]$  формуються шістьма атомами галогену, які розташовані у вершинах правильних тетрагональних біпірамід, в середині яких розташовані атоми Телуру. У структурі сполук типу  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  координаційні октаедри  $[\text{TeC}^{\text{VII}}_6]$  розміщуються у вершинах і центрі великого куба, а між ними розміщуються атоми одновалентного металу (рис. 2б).

Існує певна кореляція між складом, хімічною будовою напівпровідника та його властивостями, що зумовлена природою хімічного зв'язку між атомами, які розташовані у першій координаційній сфері, а відтак і величинами міжатомних відстаней у кристалах. Змінюючи характер хімічного зв'язку в сполуках шляхом ізо- та гетеро-заміщень, можна здійснювати цілеспрямований синтез напівпровідникових

матеріалів з необхідними властивостями. Аналіз типу хімічного зв'язку здійснюється на основі кристалохімічних даних відповідних сполук, а також будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, їх геометрії, розмірних факторів.

Для оцінки типу хімічного зв'язку у тернарних сполуках  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  та  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  проведено співставлення значень міжатомних відстаней у кристалічній структурі із сумою ковалентних й іонних [32] радіусів атомів елементів, які беруть участь в утворенні відповідних зв'язків (рис. 3, табл. 4). Аналіз міжатомних відстаней у сполуках  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  показав, що експериментальні значення відстаней  $\text{Cs}-\text{Br}(\text{I})$  дещо більші за розрахункові значення суми іонних радіусів відповідних атомів. Це вказує на те, що дані зв'язки мають явно виражений іонний характер.

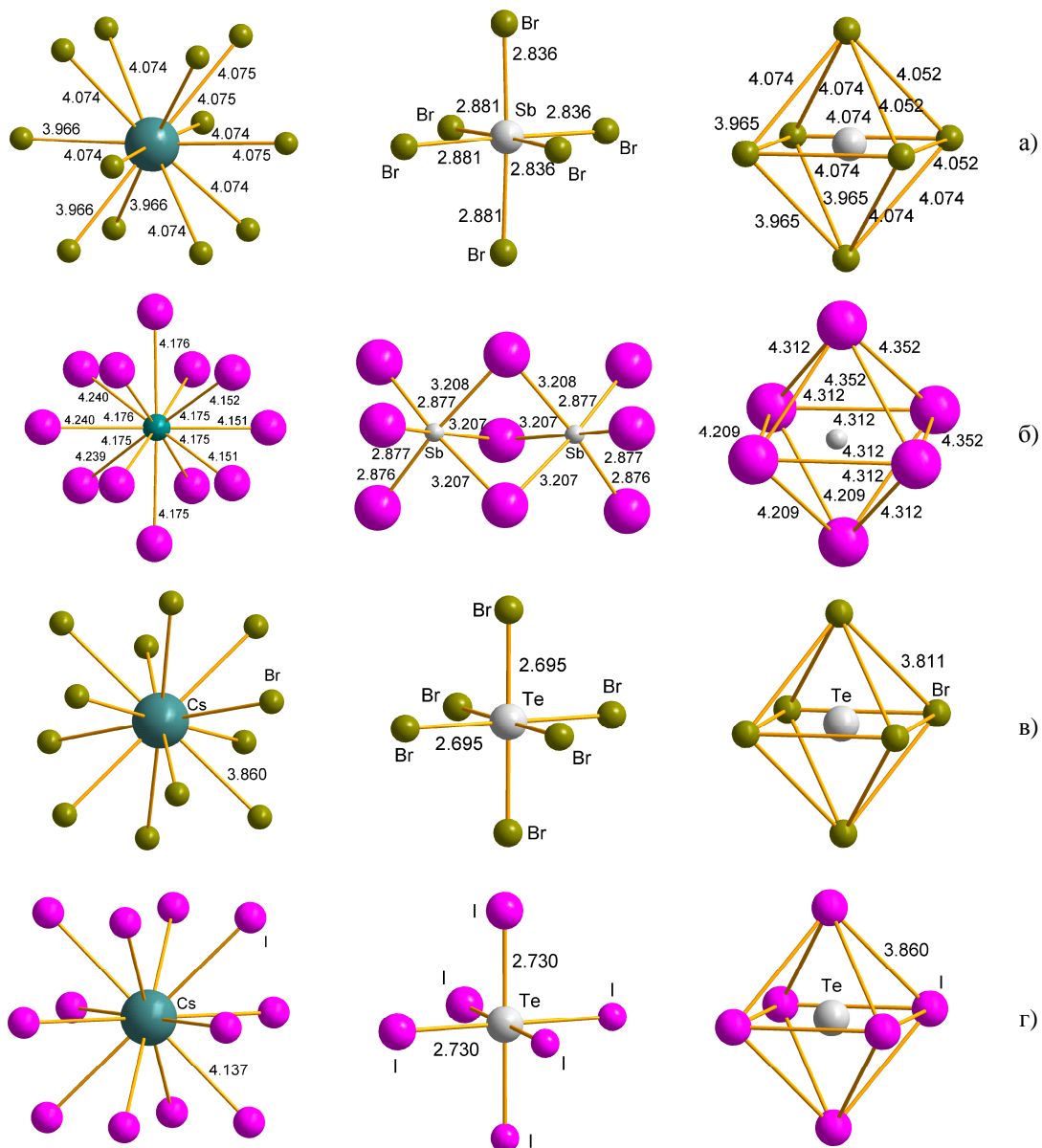


Рис. 3. Координаційне оточення і міжатомні відстані в структурі сполук  $Cs_3Sb_2Br_9$  (а),  $Cs_3Sb_2I_9$  (б),  $Cs_2TeBr_6$  (в)  $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$  та  $Cs_2TeI_6$  (г).

Таблиця 4. Міжатомні відстані (Å) у кристалічній ґратці сполук  $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$  та  $Cs_2TeBr_6(I_6)$

Система зв'язків	$Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ (експ)	$Cs_2TeBr_6(I_6)$ (експ)	$\Sigma$ ков (розрах)	$\Sigma$ іон (розрах)	$S_i$
Cs – Br	3,966 – 4,075	3,860	3,78	3,84	77
Cs – I	4,151 – 4,280	4,137	3,96	4,08	73
Sb – Br	2,881 – 2,836	–	2,63	2,72	51
Sb – I	2,876 – 3,208	–	2,81	2,96	45
Te – Br	–	2,695	2,63	2,60	32
Te – I	–	2,730	2,81	2,84	26
Br – Br	3,965 – 4,074	3,811	2,44	3,92	0
I – I	4,209 – 4,352	3,860	2,80	4,40	0

Примітка.  $S_i$  – ступінь йонності зв'язку у кристалах.

Значення міжатомних відстаней Te–Br(I) дещо більші за суму ковалентних і менші за суму іонних радіусів атомів елементів, що говорить про ковалентний характер відповідних зв'язків із незначною часткою іонної складової у аніонній групі  $[\text{TeC}^{\text{VII}}_6]^{2-}$ . При замінах Br→I, завдяки зростанню у даному напрямку ковалентних радіусів, спостерігається збільшення міжатомних відстаней і одночасно зменшення ступеня йонності хімічних зв'язків. Значення міжатомних відстаней  $\text{C}^{\text{VII}}-\text{C}^{\text{VII}}$  при замінах Br→I змінюється на незначну величину, що вказує на відносну стабільність комплексного іону  $[\text{TeC}^{\text{VII}}_6]^{2-}$ . Для сполук  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  експериментальні значення відстаней Cs–Br(I) більші ніж для сполук  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ , що вказує на більшу поляризацію зв'язку. Довжини зв'язків Sb–Br(I) наближені за значенням до суми відповідних іонних радіусів, що свідчить про те, що дані зв'язки характеризуються більшою поляризацією, ніж Te–Br(I). Проведене співставлення довжин зв'язку у кристалічній структурі із сумою ковалентних й іонних радіусів атомів елементів вказує на те, що хімічний зв'язок у тернарних сполуках

типу  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$  та  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  має змішаний (комбінований) характер – ковалентно-іонний із перевагою іонної складової. Фактично сполуки даного типу можна розглядати як іонні сполуки, де у ролі катіону виступає іон  $\text{Cs}^+$ , у ролі аніонів – стабільний комплексні іони  $[\text{SbC}^{\text{VII}}_6]^{2-}$  та  $[\text{TeC}^{\text{VII}}_6]^{2-}$ .

Розглянемо можливість утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР) на можливих перерізах взаємної системи  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9+\text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9+\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  згідно кількісних критеріїв Б. Воздвіженського [41] (табл. 5).

$$n_s \leq 1, 1 \div 1,2 \quad \text{та} \quad 4n_t^2 + n_v^2 \leq 1,0$$

де  $n_s$  – ентропійний фактор (відношення ентропій плавлення компонентів  $S_A/S_B$  при  $S_A > S_B$ );  $n_t$  – температурний фактор, що дорівнює  $1-T_A/T_B$  (при  $T_A < T_B$ ) і  $1-T_B/T_A$  (при  $T_A > T_B$ );  $n_v$  – об'ємний або розмірний фактор, що описується рівнянням  $[(d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2] + b$  (де  $d_A, d_B, V_A, V_B$  – відповідно розміри іонів, що заміщуються, та об'єми елементарних комірок компонентів взаємодії;  $b$  – поправка на різницю в їх валентностях).

**Таблиця 5.** Прогнозування можливості утворення НРТР у системах

Система	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$
	$n_s = 1,65$	$n_s = 2,36$	$n_s = 6,86$	$n_s = 4,85$	$n_s = 2,91$	$n_s = 11,43$
	$n_t = 1,11 \times 10^{-2}$	$n_t = 0,20$	$n_t = 0,14$	$n_t = 6,5 \times 10^{-2}$	$n_t = 7,5 \times 10^{-2}$	$n_t = 0,14$
	$n_v = -0,88$	$n_v = -0,48$	$n_v = -1,01$	$n_v = -0,459$	$n_v = -0,986$	$n_v = -0,34$
	$4n_t^2 + n_v^2 = 0,76$	$4n_t^2 + n_v^2 = 0,39$	$4n_t^2 + n_v^2 = 1,09$	$4n_t^2 + n_v^2 = 0,27$	$4n_t^2 + n_v^2 = 0,98$	$4n_t^2 + n_v^2 = 0,14$
	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$

Проведені розрахунки показали (табл. 5), що утворення необмежених рядів твердих розчинів найбільш можливе у системах  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9-\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  та  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6-\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ . Це підтверджується експериментальними даними: в системі  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6-\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ , завдяки ізоструктурності тернарних сполук, утворюються необмежені ряди твердих розчинів з мінімумом (I тип діаграм стану за Розебомом); в системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9-\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  утворюються протяжні граничні тверді розчини (до 40 мол.%). Також утворення протяжних областей твердих розчинів можна прогнозувати в системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9-\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ . У всіх інших системах можливе утворення незначних за протяжністю граничних твердих розчинів.

### Список використаних джерел

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient  $\text{CsPbBr}_3$  Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6(13), 2452–2456.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Xin-Gang Zhao Ji-Hui Yang, Yuhao Fu, Dongwen Yang, Qiaoling Xu, Liping Yu, Su-Huai Wei, Lijun Zhang. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2630–2638.
15. Linaburg M.R., McClure E.T., Majher J.D., Woodward P.M.  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  and  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$  Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites. *Chem. Mater.* 2017, 29(8), 3507–3514.
16. 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.
17. 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.
18. Зырянов В.Г., Петров Е.С. Диаграммы состояния систем  $\text{CsI-SbI}_3$  и  $\text{RbI-SbI}_3$ . *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.* 1974, В2(4), 109–111.
19. 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.
20. Переш Е.Ю., Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Области гомогенности и свойства  $\text{Pb}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ . *Неорган. матер.* 2001, 37(8), 1000–1004.
21. Переш Е.Ю., Зубака О.В., Сидей В.И., Барчий И.Е., Кун С.В., Кун А.В. Получение, области гомогенности и свойства монокристаллов соединений  $\text{M}_2\text{TeI}_6$ , (M-Rb, Cs, Tl). *Неорган. матер.* 2002, 38(8), 1020–1024.
22. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$  (A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - Br,I) и твердые растворы на их основе. *Неорган. матер.* 1997, 33(4), 431–435.
23. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В. Взаимодействие в системах  $\text{A}_2\text{TeI}_6\text{-Tl}_2\text{TeI}_6$  и  $\text{A}_2\text{TeBr}_6\text{-A}_2\text{TeI}_6$  (A-K,Rb,Cs,Tl). *Неорган. матер.* 2002, 41(3), 357–362.
24. Stercho I.P., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Malakhovska T.A. Phase diagrams of the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$  and  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{-Rb}_2\text{TeI}_6$  systems. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 192–195.
25. 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.
26. Liua N., Shi M., Yuan Y., Chao S., Feng J.P., Majewski P., Aldinger F. Thermal shock and thermal fatigue study of Sr- and Mg-doped lanthanum gallate. *Int. J. Fatigue*. 2006, 28, 237–242.
27. Liu R., Xuan Y., Jia Y.Q. Ordering and disordering in (A'A'')(B'B'') $_3$ -type perovskite compounds. *Mat. Chem. and Phys.* 1998, 57, 81–85.
28. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнето-электричество. М: Наука. 1972. С. 245.
29. Hara N., Munakata F., Iwasaki Y. Comparison of Power Densities and Chemical Potential Variation in Solid Oxide Fuel Cells with Multilayer and Single-Layer Oxide Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145(1), 99–106.
30. Randall C.A., Bhalla A.S., Shrout T.R. Classification and consequences of complex lead

- perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. *J. Mater. Res.* 1990, 5, 829–834.
31. Li C., Lu X., Ding W., Feng L., Gao Y., Guo Z. Formability of  $ABX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) halide perovskites. *Acta Crystallogr.* 2008, B64(6), 702–707.
32. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: *Издательство стандартов*, 1986. С. 240.
33. Паулинг Л. Природа химической связи. Л.: *Госхимиздат*, 1947. С. 439.
34. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32, 751–767.
35. Kun S.V., Lazarev V.B., Peresh E.Yu., Kun A.V., Voroshilov Yu.V. Phase equilibria in  $RbBr-Sb(Bi)Br_3$  systems and crystal structures of compounds of the type  $A_3B_2C_9$  ( $A^I-Rb,Cs$ ;  $B^V-Sb,Bi$ ;  $C^{VII}-Br,I$ ). *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy.* 1993, 29, 410–413.
36. Yamada K., Sera H., Sawada S., Tada H., Okuda T., Tanaka H. Reconstructive phase transformation and kinetics of  $Cs_3Sb_2I_9$  by means of Rietveld analysis of X-ray diffraction and (127)I NQR. *J. Solid State Chem.* 1997, 134, 319–325.
37. Das A.K., Brown I.D. A Refinement of the Crystal Structures of  $(NH_4)_2TeBr_6$  and  $Cs_2TeBr_6$ . *Canadian J. Chem.* 1966, 44, 939–943.
38. Manojlovic L.M. The crystal structure of cesium hexaiodotellurite. *Bull. Inst. Nuclear Sci. 'Boris Kidrich'* 1956, 6, 149–152.
39. Williams R.J., Dillin D.R., Milligan W.O. Structure refinement of potassium chloroplatinate by powder and single-crystal methods. *Acta Crystallogr.* 1973, B29, 1369–1372.
40. Boysen H., Hewat A.W. A neutron powder investigation of the structural changes in  $K_2SnCl_6$ . *Acta Crystallogr.* 1978, B34, 1412–1418.
41. Барчій І.С., Переш С.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. Ужгород: *Закарпаття*, 2003. С. 212.

Стаття надійшла до редакції: 10.05.2017.

## ANALYSIS OF CHANGES CHEMICAL BONDING TYPE AND INTERACTION IN THE SYSTEM BASED ON PEROVSKITES COMPOUNDS $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ AND $Cs_2TeBr_6(I_6)$

**Stercho I.P., Zubaka O.V., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Kokhan O.P., Pogodin A.I.**

The assessment of crystallographic stability  $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$  and  $Cs_2TeBr_6(I_6)$  compounds with a perovskite structure was given within the idealized model of hard spheres (Goldschmidt Rule). On the basis of crystallographic data comparing the bonds lengths in the crystal structure were conducted due to the amount of covalent and ionic radii of elements atoms. The results showed that the chemical bonds type in  $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$  and  $Cs_2TeBr_6(I_6)$  ternary compounds has mixed (combined) character – ion-covalently advantage of ionic component. The possibility of the formation of solid solutions on sections of reciprocal  $Cs_3Sb_2Br_9+Cs_2TeI_6 \leftrightarrow Cs_3Sb_2I_9+Cs_2TeBr_6$  system was considered according to quantitative Vozdvizhensky criteria.