

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №2 (42)

2019

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ISSN 2414-0260

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний
заклад «Ужгородський національний університет»**

Виходить 2 рази на рік

Заснований у жовтні 1996 року

Випуск № 2 (42) 2019

Ужгород – 2019

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2019, Випуск № 2 (42)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: Барчій І.Є., д.х.н. (Україна)
Заступник головного редактора: Сухарев С.М., д.х.н. (Україна)
Члени редколегії: Антонович В.П., д.х.н. (Україна); Базель Я.Р., д.х.н. (Словаччина); Ворохта М., PhD (Чехія); Драбович Й., д.н. (Польща); Іщенко О.В., д.х.н. (Україна); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., к.х.н. (Україна); Онисько П.П., д.х.н. (Україна); П'ясецькі М., PhD (Польща); Переш Є.Ю., д.х.н. (Україна); Пехньо В.І., д.х.н., член-кореспондент НАН України (Україна); Сідей В.І., к.х.н. (Україна); Сливка М.В., к.х.н. (Україна); Студеняк Я.І., к.х.н. (Україна); Федорчук А.О., д.х.н. (Україна)
Технічний помічник редактора: Стерчо І.П., к.х.н. (Україна)

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 11 від 12.11.2019 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 8 від 07.11.2019 року).

Адреса засновника та видавця: ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122)33341, факс: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua
Веб-сайт видання: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Адреса редакції:
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1
тел./факс (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2019

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES
OF UKRAINE
STATE UNIVERSITY
«UZHHOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE
UZHHOROD UNIVERSITY.**

**Series «Chemistry»
(Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.)**

***NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO
UNÌVERSITETU. Serìâ «Hìmiâ»***

COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS

ISSN 2414-0260

**Founder and publisher: State University
«Uzhhorod National University»**

Periodicity of 2 times per year

Founded in October, 1996

Issue № 2 (42) 2019

Uzhhorod – 2019

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2019, Issue № 2 (42)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2019, Issue № 2 (42)

The collection of scientific works publishes articles that contain theoretical and practical results in the field of chemical sciences and environmental protection. Topics: inorganic chemistry, material science, analytical chemistry, organic chemistry; physical and colloidal chemistry, ecology, environmental safety.

EDITORIAL BOARD BY:

Editor-in-Chief:

Barchii I., Dr. Sci., Ukraine

Deputies of Editor-in-Chief:

Sukharev S., Dr. Sci., Ukraine

Members:

Antonovich V., Dr. Sci., Ukraine; **Bazel Ya.,** Dr. Sci., Slovak Republic; **Drabowicz J.,** Dr. hab., Poland; **Fedorchuk A.,** Dr. Sci., Ukraine; **Ischenko O.,** Dr. Sci., Ukraine; **Mariychuk R.,** PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.,** Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.,** PhD, Ukraine; **Onysko P.,** Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.,** Dr. Sci., Corresponding Member of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine; **Peresh E.,** Dr. Sci., Ukraine; **Piasecki M.,** PhD, Poland; **Sidey V.,** PhD, Ukraine; **Slivka M.,** PhD, Ukraine; **Studeniyak Ya.,** PhD, Ukraine; **Vorokhta M.,** PhD, Czech Republic

Technical Assistant Editors

Stercho I., PhD, Ukraine

Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4). All manuscripts are subject to independent reviewed.

Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 11 from 12.11.2019) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 8 from 07.11.2019).

Address of founder and publisher: State University «Uzhhorod National University», Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122)33341, fax: (03122)34202; *e-mail:* official@uzhnu.edu.ua

Website edition: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Address of release editing's:

Fedencja str. 53/1, Uzhhorod, 88000, Ukraine
tel./fax (+3803122)35091; *e-mail:* visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

ЗМІСТ (CONTENTS)

2019, Випуск № 2 (42)	Issue № 2 (42)	Стор.
<i>TO THE 70th ANNIVERSARY OF VASYL LENDEL</i>		5
Трохименко О.М. ПРОФЕСОР РУДЕНКО ХОМА ЮХИМОВИЧ: ВІД КИЇВСЬКОГО ДО УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ		6-11
<i>Trokhymenko O.M. PROFESSOR RUDENKO KHOMA YUKHYMOVYCH: FROM KYIV TO UZHGOROD UNIVERSITY</i>		
Сідей В.І. ЩОДО ПОШИРЕННЯ ПОХИБКИ ВИЗНАЧЕННЯ МІЖАТОМНИХ ВІДСТАНЕЙ В МОДЕЛІ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ		12-15
<i>Sidey V.I. ON THE PROPAGATION OF THE INTERATOMIC DISTANCE ERROR IN THE BOND VALENCE MODEL</i>		
Стерчо І.П., Зубака О.В., Кохан О.П., Погодін А.І., Філеп М.Й., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Федорчук А.О. ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{1-x}(\text{DyBr}_3)_x$		16-25
<i>Stercho I.P., Zubaka O.V., Kokhan O.P., Pogodin A.I., Filep M.Y., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Fedorchuk A.A. OBTAINING OF SINGLE CRYSTALS $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{1-x}(\text{DyBr}_3)_x$ SOLID SOLUTION</i>		
Олексеюк І.Д., Козак В.С., Івашченко І.А., Панкевич В.З. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗИПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$		26-34
<i>Olekseyuk I.D., Kozak V.S., Ivashchenko I.A., Pankevych V.Z. PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ QUASI-TERNARY SYSTEM</i>		
Тищенко П.В., Олексеюк І.Д., Івашченко І.А., Гулай Л.Д., Козак В.С., Панкевич В.З. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗИПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$		35-46
<i>Tyshchenko P.V., Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Gulay L.D., Kozak V.S., Pankevich V.Z. PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ QUASI-TERNARY SYSTEM</i>		
Левковець С.І., Смітюх О.В., Піскач Л.В. СИСТЕМИ $\text{TPb}_2\text{Br}_5 - \text{MPb}_2\text{Br}_5$ (M = K, Rb) ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $\text{K}_{0,45}\text{Tl}_{0,55}\text{Pb}_2\text{Br}_5$		47-55
<i>Levkovets S.I., Smitiukh O.V., Piskach L.V. THE $\text{TPb}_2\text{Br}_5 - \text{MPb}_2\text{Br}_5$ (M = K, Rb) SYSTEMS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{K}_{0,45}\text{Tl}_{0,55}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ PHASE</i>		
Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. ДОВГОЛАНЦЮГОВІ ОСНОВИ ШИФФА НА ОСНОВІ ХІНОЛІНУ		56-62
<i>Kut M., Onysko M., Lendel V. LONG-CHAIN SCHIFF'S BASICS BASED ON QUINOLINE</i>		
Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ N(S, Se)-АЛКЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНОНУ <i>n</i> -МЕТОКСИФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДОМ		63-72
<i>Kut M., Onysko M., Lendel V. ELECTROPHILE CYCLIZATION OF N (S, Se)-ALKENYL DERIVATIVES OF PYRIMIDINONE WITH <i>p</i>-МЕТОХУРЕНІЛТЕЛЛУРИУМ ТРИХЛОРИДОМ</i>		
Мільович С.С., Гомонай В.І., Ковальчікова А., Шепя І., Молчанова Ж., Барчій І.Є., Павлюк В.В., Стерчо І.П. ХІМІЧНИЙ СКЛАД І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ТА ЙОГО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ		73-80
<i>Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Kovalčiková A., Shepa I., Molčanová Z., Barchiy I.E., Pavlyuk V.V., Stercho I.P. CHEMICAL COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NATURAL CLINOPTYLOLITE DEPOSIT OF SAKYRNITSYA AND ITS MODIFIED FORMS</i>		
Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ МАНГАН-НІКЕЛЬФОСФАТНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ		81-90
<i>Golub N.P., Kozma A.A., Golub E.O., Gomonaj V.I. RESEARCH OF ACID PROPERTIES OF THE COMPLEX MANGAN-NICKELPHOSPHATE CATALYTIC SYSTEMS</i>		
Куштан С.М., Сухарева О.Ю., Симканич О.І., Сухарев С.М. ОЦІНКА ВПЛИВУ ВИДОБУВАННЯ РТУТІ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ, НА ПРИКЛАДІ НЕПРАЦЮЮЧОЇ ШАХТИ с. ОЛЕНЬОВО		91-95
<i>Kushtan S.M., Sukhareva O.Yu., Symkanych O.I., Sukharev S.M. IMPACT ASSESSMENT OF MERCURY PRODUCTION ON THE ENVIRONMENT, ON THE CASE OF A NON-OPERATING MINE IN VILLAGE OD OLENYOVO</i>		

Чонка І.І., Левицька Ю.Л., Галла-Бобик С.В. ЕКОЛОГІЧНА ОБСТАНОВКА ЧЕРЕЗ ДОБУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ СОЛЕЙ У КАЛУШІ-ГОЛИНСЬКОМУ РОДОВИЩІ: ВПЛИВ НА ҐРУНТИ І ВОДНІ ОБ'ЄКТИ ПРИЛЕГЛИХ ТЕРИТОРІЙ	96-104
<i>Chonka I.I., Levyts'ka Y.L., Galla-Bobyk S.V. ECOLOGICAL CIRCUMSTANCE IN KALUSH-HOLYNSKY FIELD AROUND EXTRACTION OF MINERAL SALTS: IMPACT ON THE SOIL AND WATER OF SURROUNDING AREAS</i>	
Роман Л.Ю., Чундак С.Ю. МОНИТОРИНГ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДИ МАЛИХ РІЧОК ІРШАВСЬКОГО РАЙОНУ ЗАКАРПАТТЯ	105-111
<i>Roman L.Yu., Chundak S.Yu. THE MONITORING OF ECOLOGICAL STATE OF SMALL RIVERS WATER IN THE IRSHAVA REGION, ZAKARPATTA</i>	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	112-115
ЗМІСТ	116-117

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

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

ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ (Cs₃Sb₂Br₉)_{1-x}(DyBr₃)_x

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

²Національний 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 CH₃NH₃PbI₃, 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 (CH₃NH₃⁺) неорганічними катіонами, таких як Cs⁺, значно підвищує стабільність перовскітних плівок. Для зменшення токсичності розглядається гетеровалента заміна 2Pb²⁺→M⁺+M³⁺ [9,10], зберігаючи при цьому без змін загальне число валентних електронів. В якості потенційних матеріалів запропоновано використовувати галогенідні вакантно-впорядковані подвійні перовскіти типу A₂B₁B₂X₆ на основі Ag, Cu, In, Sb і Bi (A₂B□X₆, де □ вакансія) [11,12] та перовскітні сполуки типу A₃B₂X₉ [13]. Квазібінарні системи на основі тернарних галогенідів A₃B₂C₉ та A₂BC₆ (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 A₃B₂C₉ 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 A₃B₂C₉ 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 [BC₆] в процесі утворення твердих розчинів). Причому, заміщення атомів В у октаедрах [BC₆] 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) (Cs₃Sb₂Br₉)_{1-x}(DyBr₃)_x, вивчення його кристалічної структури та механізму утворення.

Згідно літературних даних у бінарній системі CsBr–SbBr₃ 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 R_3MBr_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 диспрозю, зневоднення та плавлення безводного бромиду, а також очищення дистиляцією у вакуумі. Плавиться DyBr_3 конгруентно при 1152 К, кристалізується у гексагональній сингонії, просторова група $6/mmm$ (194), $a=10.709$, $c=3.744$ Å, $V=371.85$ Å³ [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.% DyBr_3 використовували стехіометричні кількості простих речовин стибію (99,9999 мас.%), бромю (99,8 мас.%), диспрозю (99,97 мас.%) та додатково очищеного вакуумною переплавою цезій бромиду марки «х.ч.» у спеціальних двохсекційних ампулах (Рис.1).

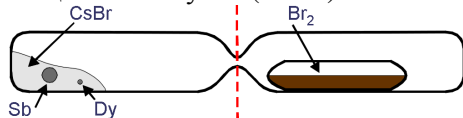


Рис.1. Двохсекційна кварцова ампула для синтезу.

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.% 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 1×10^{-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, ± 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 2θ , крок 0.02 2θ , 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 2θ (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).

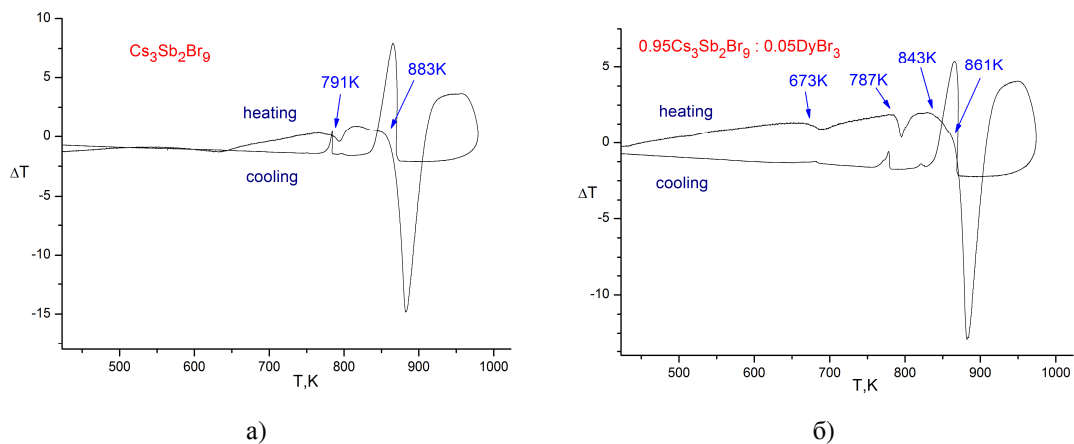


Рис. 2. Термограми сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (а) та ТР $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.95}(\text{DyBr}_3)_{0.05}$ (б).

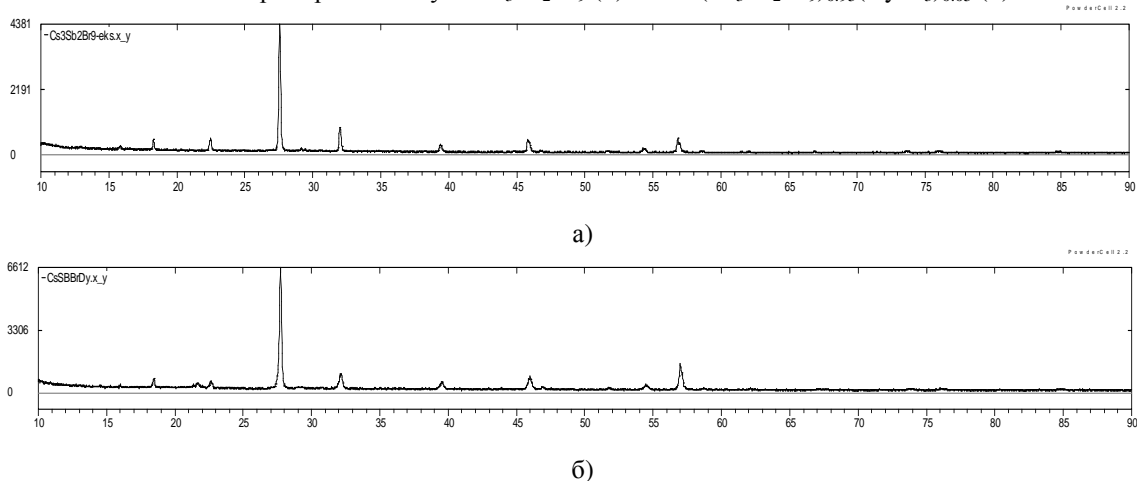


Рис. 3. Дифрактограми сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (а) та сплаву складу $(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.95}(\text{DyBr}_3)_{0.05}$ (б).

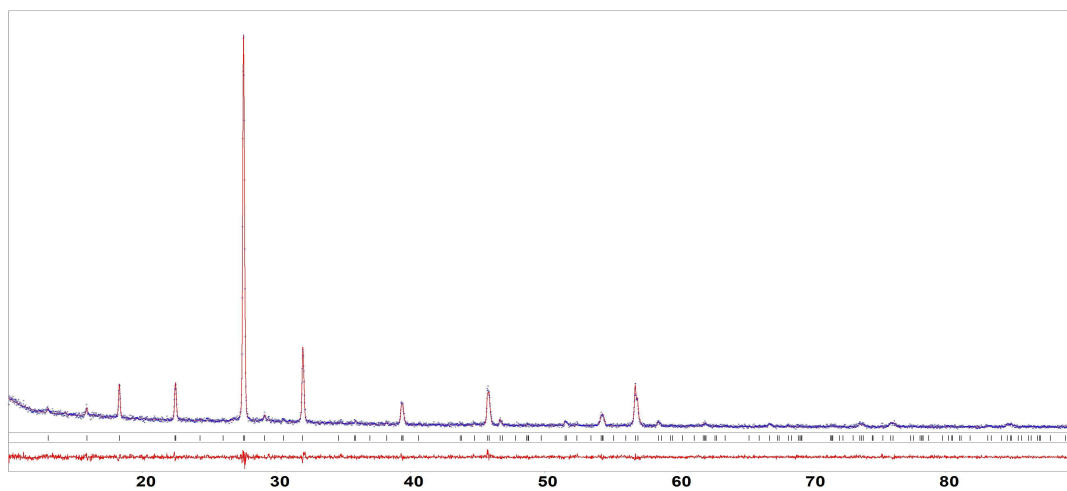


Рис. 4. Експериментальна, теоретична та різницеві дифрактограми сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

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 ³
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	тригональна, $P - 3m1$ (164)	$a=7.9061(5)$, $c=9.7173(6)$ Å, $V=526.02$ Å ³
$(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9)_{0.97}(\text{DyBr}_3)_{0.03}$	тригональна, $P - 3m1$ (164)	$a=7.9150(6)$, $c=9.7214(7)$ Å, $V=527.43$ Å ³

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)

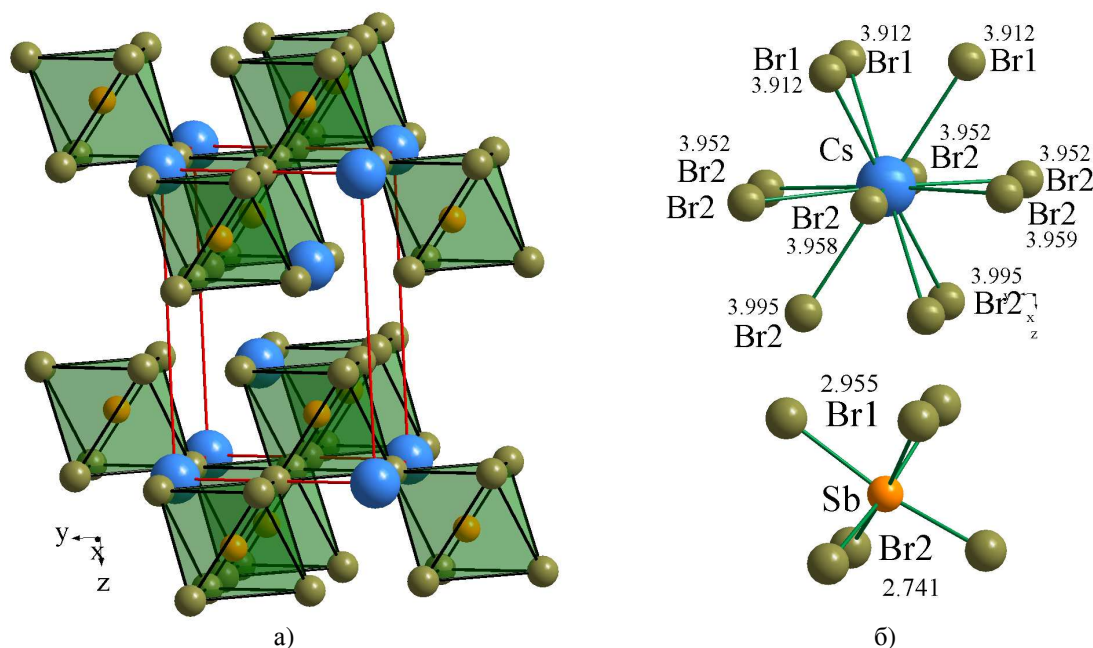


Рис. 5. Укладання (а), координаційне оточення та міжатомні відстані (б) у кристалічній структурі сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

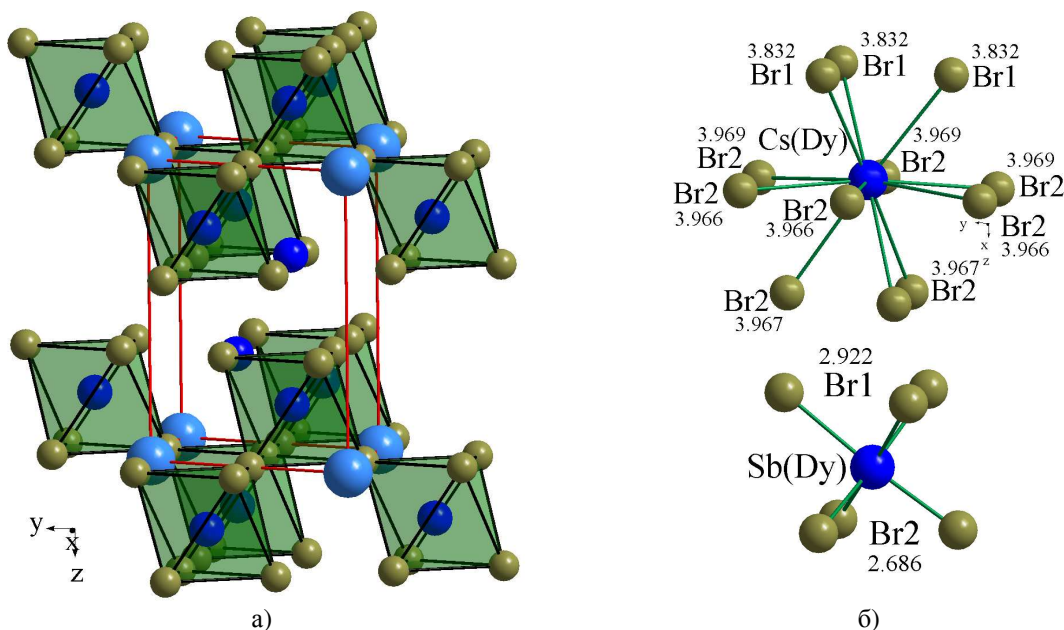


Рис. 6. Укладання (а), координаційне оточення та міжатомні відстані (б) у кристалічній структурі ТР $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$.

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).

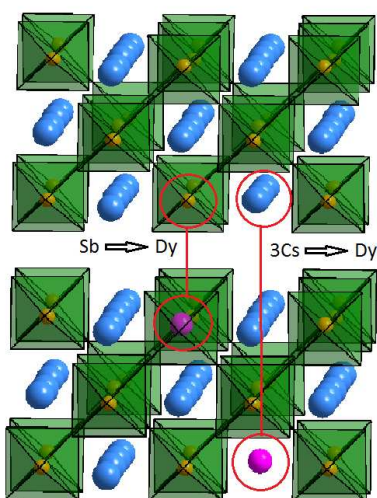


Рис. 7. Механізм ізо- ($Dy \rightarrow Sb$) та гетеровалентного ($Dy \rightarrow 3Cs$) заміщення атомів в кристалічній структурі сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$.

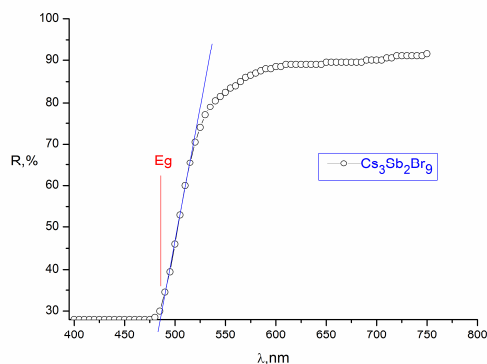
Для одержання монокристалів індивідуальної сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ та кристалів складу 97 мол.% $Cs_3Sb_2Br_9$ – 3 мол.% $DyBr_3$ був використаний метод спрямованої кристалізації з розплаву. Температура зони розплаву витримувалась на 50 К вище температур плавлення $Cs_3Sb_2Br_9$ та твердого розчину складу $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$ (~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.

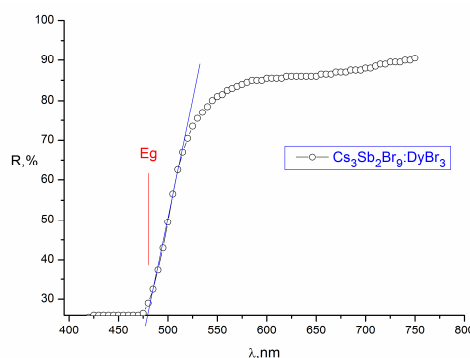


Рис. 8. Кристал твердого розчину $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0.97}(DyBr_3)_{0.03}$.

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 λ 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 λ 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

(Cs₃Sb₂Br₉)_{0.97}(DyBr₃)_{0.03} показало, що він утворюється за механізмом заміщення та віднімання (катіонна підгратка), заміщення (аніонна підгратка). Сполука Cs₃Sb₂Br₉ та твердий розчин (Cs₃Sb₂Br₉)_{0.97}(DyBr₃)_{0.03} 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 CH₃NH₃SrI₃. *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 ABX₃ 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. 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
- 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
- Аракчева А.В., Новикова М.С., Зайцев А.И., Лубман Г.У. Перовскитоподобная модификация Cs₃Sb₂I₉ как представитель OD-семейства A₃B₂X₉. *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 Tl₂TeBr₆, Cs₂TeBr₆ и Rb₂TeBr₆. *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 A₃B₂C₉ (A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - 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 Cs₃Sb₂Br₉(I₉) та Cs₂TeBr₆(I₆). *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 Cs₃Sb₂Br₉–Cs₂TeBr₆ 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 CsBr–Bi(Sb)Br₃, 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 DyBr₃–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 DyBr₃–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 CeBr₃–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 DyBr₃–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 PrBr₃–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 DyBr₃–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 DyBr₃(s) and DyI₃(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 SmBr₃ and DyBr₃ 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 DyBr₃ (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)Br₃ systems and crystal structure of compounds of A^I₃B^V₂C^{VI}₉ type (A^I = Rb, Cs; B^V = Sb, Bi; C^{VI} = Br, I). *Inorg. Mater.* 1993, 29, 445–450.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2019.

OBTAINING OF SINGLE CRYSTALS (Cs₃Sb₂Br₉)_{1-x}(DyBr₃)_x SOLID SOLUTION

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

¹Uzhhorod national university, Pidgirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

²Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska St., 50,
79010

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

Halogen vacant-ordered double perovskite type A₂B₁B₂X₆ and A₃B₂X₉ 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 Cs₃Sb₂Br₉ (melts congruently at 864 K) is formed in the CsBr–SbBr₃ binary system, while in the CsBr–DyBr₃ system two compounds Cs₃DyBr₆ (melts congruently at 1086 K) and Cs₃Dy₂Br₉ (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 Cs₃Sb₂Br₉ and solid solutions (Cs₃Sb₂Br₉)_{1-x}(DyBr₃)_x in special two-section ampoules. Thermal studies indicated the formation of boundary solid solutions between Cs₃Sb₂Br₉ and DyBr₃ (up to 3 mol.% DyBr₃). According to X-ray diffraction studies compound Cs₃Sb₂Br₉ and solid solution (Cs₃Sb₂Br₉)_{0.97}(DyBr₃)_{0.03} crystallized in trigonal singony (*P-3m1*), lattice parameters are $a=7.9061(5)$, $c=9.7173(6)$ Å, $V=526.02$ Å³ and $a=7.9150(6)$, $c=9.7214(7)$ Å, $V=527.43$ Å³, respectively. The solid solution is formed by the multiple substitution of atoms / ions (3Cs⁺ + Sb³⁺) by

atoms/ions 2Dy^{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 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 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 Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_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., Galagovets I.V., Barchiy I.E., Sabov M.Yu. Homogeneity region of Tl_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 i Rb_2TeBr_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.