

ПОРІВНЯННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ ТА Er-ЛЕГОВАНИХ ПЕРОВСКІТІВ (CsPb_3X , $\text{X}=\text{Br}$, I) НА ОСНОВІ $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$

¹Галян В.В., ²Івашенко І.А., ²Матрас-Постолек К., ¹Мельничук (Яцинюк) Т.К.,
¹Кевшин А.Г., ¹Світліковський Б.М., ¹Артюх В.О., ¹Шафарчук В.А., ¹Никифоров О.І.

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки, halyan.volodimir@vnu.edu.ua

²Факультет хімічної інженерії та технологій, Краківський університет технологій, Краків, Польща.

У сучасній оптоелектроніці та фотоніці особливу увагу привертають матеріали з люмінесцентними властивостями, які здатні ефективно перетворювати енергію поглиненого випромінювання в інфрачервоний або видимий діапазон. Зокрема, халькогенідні склоподібні сплави на основі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$, модифіковані металічними домішками та леговані рідкісноземельними металами демонструють перспективні характеристики, пов'язані з широким вікном прозорості, високою резистивністю до впливу агресивних середовищ та можливістю легування рідкісноземельними елементами (RE^{3+}). Легування таких стекел дозволяє реалізувати ефективне ІЧ-випромінювання, що є важливим для створення лазерів, підсилювачів та сенсорів нового покоління.

З іншого боку, перовскітні матеріали, зокрема галогенідні перовскіти CsPb_3X ($\text{X} = \text{Br}$, I), стали об'єктом інтенсивних досліджень завдяки їхнім унікальним оптичним властивостям: вузьким емісійним смугам, високим квантовим виходам люмінесценції та можливості модифікації компонентного складу. Легування таких структур іонами Er^{3+} відкриває нові можливості для реалізації ефективної ІЧ-люмінесценції, поєднуючи переваги як неорганічної кристалічної структури, так і високої оптичної активності іонів рідкісноземельних металів.

У роботі проведено порівняльний аналіз люмінесцентних властивостей халькогенідних склоподібних сплавів та Er-легованих перовскітів CsPb_3X ($\text{X} = \text{Br}$, I), зокрема з точки зору інтенсивності, спектральної ширини та стабільності випромінювання. Особливу увагу приділено ролі склоутворюючої матриці у передачі енергії до іонів Er^{3+} , а також механізмам генерації ІЧ-люмінесценції при збудженні в УФ та видимому діапазонах. Порівняльна характеристика халькогенідних стекел і перовскітів як матриць для іонів Er^{3+} дозволить краще зрозуміти механізми взаємодії між активними люмінесцентними центрами та середовищем, що, створить передумови для конструювання ефективних оптоелектронних пристроїв.

Халькогенідні стекла на основі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, відомі як ефективні матриці для легування іонами рідкісноземельних елементів. Ряд досліджень [1, 2] показали, що такі матеріали дозволяють досягти високої ІЧ-люмінесценції Er^{3+} за рахунок низької енергії фононів та відсутності гідроксильних груп, які часто спричиняють енергетичні втрати при релаксації іонів рідкісноземельних елементів в оксидних стеклах. Підбір складу матриці дозволяє визначати локальне оточення іона Er^{3+} , що критично важливо для ефективного випромінювання на довжині хвилі ~ 1.55 мкм.

Перовскіти, зокрема CsPbBr_3 та CsPbI_3 , попри свою відносну новизну, вже продемонстрували значний потенціал як люмінесцентні матеріали в сонячних елементах, світлодіодах та лазерах [3, 4]. Їхня здатність до енергетичної передачі на RE^{3+} -іони досліджується все активніше, хоча механізми взаємодії між перовскітною матрицею та іонами Er^{3+} ще залишаються не до кінця з'ясованими. Попередні дослідження [5]

показали, що шляхом налаштування морфології кристалітів і контролю поверхневих дефектів можна істотно покращити енергетичний трансфер до центрів випромінювання. Отже, системне порівняння цих двох класів матеріалів – склоподібних халькогенідних сплавів і перовскітів – для визначення їх переваг та недоліків як люмінесцентних середовищ є важливим завданням у сучасній фізиці та хімії твердого тіла.

Склоподібні сплави на основі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ леговані Er^{3+} [6] виявляють вузькі смуги стоксівської фотолюмінесценції ($\lambda_{\text{max}} = 670, 870, 980, 1350, 1550$ нм) у видимому та інфрачервоному спектральному діапазонах при збудженні довжиною хвилі 514,5 нм. При збудженні довжиною хвилі 801 нм виникають антистоксівські смуги випромінювання із максимумами 528, 550, 665 нм [7]. Увівши компоненту Sb_2S_3 до $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$, у склоподібних сплавах зміщується край оптичного поглинання в інфрачервону сторону. Крім того, при збудженні лазером із довжиною хвилі 805 нм, фіксуємо тільки інтенсивні смуги фотолюмінесценції інфрачервоного спектрального діапазону [8].

Особливістю перовскітів перовскітів (CsPb_3X , $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) на основі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ легованих ербієм є те, що їм притаманні широкі смуги фотолюмінесценції у видимому діапазоні спектру ($\lambda_{\text{max}} = 530, 688$ нм), а також вузькі смуги випромінювання ($\lambda_{\text{max}} = 805, 985$ та 1540 нм) в інфрачервоному спектральному діапазоні, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів Er^{3+} . Дискутується механізм випромінювання в склоподібних сплавах на основі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ при додаванні галогенідних піровскітів і легуванні ербієм.

Список літератури

1. Y. Zhang, Q. Jiao, B. Ma, X. Zhang, X. Liu, S. Dai. Effective ionic transport in AgI-based $\text{Ge}(\text{Ga})\text{--Sb--S}$ chalcogenide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* (2019) **102**, 7065–7070.
2. V.V. Halyan, V.O. Yukhymchuk, Ye.G. Gule, I.V. Kityk, Ya. Zhydachevskyy, I.A. Ivashchenko, V.S. Kozak, A.H. Kevshyn, A. Suchocki, T.K. Yatsyniuk, M. Piasecki. Specific features of Stokes photoluminescence of the $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Optical Materials* (2022) **128**, 112394.
3. R. Zheng, J. Ueda, K. Shinozaki, S. Tanabe. Effect of glass composition on luminescence and structure of CsPbBr_3 quantum dots in an amorphous matrix. *Materials*. (2022), **15**, 1678.
4. Y. Liu, Y. Zhan, B. Szreniawa, K. Matras-Postolek, P. Yang. Bright blue-emitting CsPbBr_3 nanoplates for white light emitting. *J. Alloys Compd.* (2023) **935**, Part 1, 168101.
5. G. Zhang, P. Dang, H. Lian, Sh. Huang, W. Yang, Z. Cheng, J. Lin. Tailoring the Highly Efficient Upconversion Luminescence of All-Inorganic Er^{3+} -Based Halide Double Perovskites by Introducing Various Energy Trapping Centers. *Adv. Optical Mater.* (2022) **10**, 2201220.
6. Z.G. Ivanova, J. Zavadil, K.S.R.K. Rao. Compositional trends in low-temperature photoluminescence of heavily Er-doped $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ glasses. (2011) *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2443–2446.
7. Z. Pan, A. Ueda, R. Aga Jr., A. Burger, R. Mu, S.H. Morgan. Spectroscopic studies of Er^{3+} doped Ge-Ga-S glass containing silver nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids* (2010) **356**, 1097–1101.
8. V. Halyan, A. Kevshyn, I. Ivashchenko, T. Yatsyniuk, B. Tataryn., M. Skoryk, O. Lebed, V. Yukhymchuk. Near- and Mid-Infrared Emissions from $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$: Er, Nd Glasses. *Ukrainian Journal of Physics*. (2025) **70**(1) 48.