

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

На правах рукопису

Никифоров Олександр Ігорович

**ВПЛИВ Er^{3+} НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЕРВОСКІТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ НА ОСНОВІ СТЕКОЛ $GeS_2 - Ga_2S_3$**

Спеціальність: 105 - «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма: Прикладна фізика

Робота на здобуття другого (магістерського) рівня

«Магістерська кваліфікаційна робота»

Науковий керівник:

Галян Володимир Володимирович

доктор фіз.-мат. наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол No _____

засідання кафедри експериментальної фізики

від _____ 2025 р.

Завідувач кафедри

проф. Галян В.В. _____

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Никифоров О.І. Вплив іонів Er^{3+} на фотолюмінесцентні властивості перовскітної склокераміки на основі стекол $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$. Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», освітньо- професійна програма «Прикладна фізика». Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

Робота присвячена дослідженню перовскітної склокераміки на основі халькогенідних стекол системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$, що містять нанокристали галогенідних перовскітів CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), легованих іонами Er^{3+} , та аналізу їх фотолюмінесцентних властивостей. Розглянуто підходи до синтезу базових стекол, вибір режимів контрольованої кристалізації та структурні перетворення при переході від аморфного стану до склокераміки з перовскітними нанофазами на основі даних диференційно- термічного аналізу, рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та спектр комбінаційного розсіювання світла стекол.

Особливу увагу приділено впливу типу галогеніду (Br/I) та концентрації іонів Er^{3+} на спектри поглинання і фотолюмінесценції у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах, зокрема на інтенсивність і спектральну форму смуги випромінювання Er^{3+} поблизу 1,5 мкм. Показано, що поєднання низькофононної халькогенідної матриці з перовскітними нанокристалами та рідкісноземельним легуванням створює умови для ефективного інфрачервоного випромінювання в телекомунікаційному вікні прозорості й робить такі системи перспективними для застосування в фотонних та оптоелектронних пристроях.

Ключові слова: перовскітна склокераміка, халькогенідні стекла, CsPbX_3 , Er^{3+} , фотолюмінесценція, інфрачервоне випромінювання.

ANNOTATION

Nykyforov O.I. Influence of Er^{3+} ions on the photoluminescent properties of perovskite glass-ceramics based on $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ glasses. Manuscript. Master's qualification thesis for obtaining the second (master's) level of higher education in speciality 105 "Applied Physics and Nanomaterials", educational and professional program "Applied Physics". Lesya Ukrainka Volyn National University. Lutsk, 2025.

The master's thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions, and a list of references.

The thesis is devoted to the study of perovskite glass-ceramics based on chalcogenide glasses of the $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ system containing nanocrystals of halide perovskites CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) doped with Er^{3+} ions, and to the investigation of their photoluminescent properties. The work considers the synthesis of the base glasses, the selection of controlled crystallization regimes, and the structural transformations accompanying the transition from the amorphous state to glass-ceramics with perovskite nanophases, as characterized by differential thermal analysis, X-ray diffraction, electron microscopy, and spectrum of combined light scattering of glass.

Special attention is paid to the influence of the halide type (Br/I) and Er^{3+} concentration on the absorption and photoluminescence spectra in the visible and near-infrared ranges, in particular on the intensity and spectral shape of the Er^{3+} emission band around $1.5\text{ }\mu\text{m}$. It is shown that the combination of a low-phonon chalcogenide matrix with perovskite nanocrystals and rare-earth doping enables efficient infrared emission in the telecommunication window and makes these systems promising for applications in photonic and optoelectronic devices.

Key words: perovskite glass-ceramics, chalcogenide glasses, CsPbX_3 , Er^{3+} , photoluminescence, infrared emissi

Зміст

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1.....	8
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ.....	8
1.1. Поняття перовскіту та склокераміки.....	8
1.2. Методи синтезу перовскітної склокераміки	13
1.3. Особливості структури галоїдних перовскітів	21
1.4. Локальна структура халькогенідної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$	29
РОЗДІЛ 2.....	38
ВПЛИВ ЕРБІЮ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ	38
2.1. Люмінесценція в склоподібних сплавах на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$	38
2.2. Фотолюмінесцентні властивості перовскітної склокераміки з домішками рідкісноземельних металів	46
РОЗДІЛ 3.....	56
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	56
3.1. Синтез, методика та техніка експериментальних досліджень	56
3.2. Фотолюмінесценція халькогенідної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--}$ CsPbX_3 , легованої іонами Er^{3+}	64
ВИСНОВКИ	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	75

ВСТУП

Актуальність теми дослідження у сучасній фотоніці перовскітні матеріали та халькогенідні скла посідають особливе місце завдяки унікальному поєднанню оптичних, структурних та технологічних властивостей. Металогалогенідні перовскіти демонструють високі коефіцієнти поглинання, вузькі й інтенсивні смуги фотолюмінесценції та можливість тонкого налаштування енергетичної щільності шляхом зміни хімічного складу. Халькогенідні склоподібні сплави на основі GeS_2 – Ga_2S_3 , у свою чергу, характеризуються низькою енергією фононів, широкою прозорістю в ближньому інфрачервоному діапазоні та високою показниковою заломлення, що робить їх перспективними матрицями для активних середовищ, легованих рідкісноземельними елементами.

Наукова новизна дослідження полягає у комплексному вивченні структури та фотолюмінесценції перовскітної склокераміки на основі стекол GeS_2 – Ga_2S_3 , легованої Er^{3+} , із акцентом на ролі ербію в процесах нуклеації та росту перовскітних нанofаз, а також у встановленні взаємозв'язку між локальною будовою матриці й ефективністю ІЧ-випромінювання. У роботі передбачається проаналізувати, як зміна складу й режимів термообробки впливає на формування перовскітної фази, спектри фотолюмінесценції в видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах, а також на можливі канали енергопереносу в системі «матриця – перовскіт – Er^{3+} ». Отримані результати можуть бути використані для цілеспрямованого проєктування склокерамічних матеріалів із наперед заданими оптичними характеристиками.

Об'єктом дослідження є перовскітна склокераміка на основі халькогенідних стекол системи GeS_2 – Ga_2S_3 , легованих іонами Er^{3+} .

Предметом дослідження є фотолюмінесцентні властивості зазначених склокерамічних матеріалів на основі стекол GeS_2 – Ga_2S_3 , а також недостатньо вивчений взаємозв'язок між формуванням перовскітних нанofаз і ефективністю ІЧ-випромінювання Er^{3+} .

Актуальність дослідження перовскітної склокераміки на основі стекол $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$, легованої іонами Er^{3+} , зумовлена необхідністю створення нових стабільних активних матеріалів для волоконної та інтегральної фотоніки, оптичних підсилювачів, лазерів та сенсорів. На відміну від колоїдних перовскітних нанокристалів або тонких плівок, які чутливі до вологи, кисню та термічних впливів, склокерамічні композити потенційно забезпечують кращу хімічну й термічну стійкість, зручність масштабування та інтеграції з оптичними компонентами. Водночас механізми формування перовскітних нанофаз у халькогенідній матриці, вплив іонів Er^{3+} на кристалізацію та локальну структуру, а також взаємозв'язок між цими факторами й фотолюмінесцентними властивостями досі вивчені недостатньо. Це створює суттєву наукову нішу, заповненню якої присвячена дана робота.

Мета дослідження полягає у встановленні закономірностей впливу іонів Er^{3+} на структуру та фотолюмінесцентні властивості перовскітної склокераміки на основі стекол $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$, а також у виявленні зв'язку між формуванням перовскітних нанофаз і ефективністю ІЧ-випромінювання.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- Проаналізувати сучасний стан досліджень галогенідних перовскітів, халькогенідних стекол системи $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та матеріалів, легованих іонами Er^{3+} , з точки зору їх структури та фотолюмінесцентних властивостей.
- Розглянути та узагальнити методи синтезу перовскітної склокераміки, приділивши увагу особливостям формування нанокристалічних перовскітних фаз у скляній матриці $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$.
- Охарактеризувати локальну структуру халькогенідної склокераміки на основі $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та вплив легування Er^{3+} на будову скляної мережі й умови кристалізації.
- Дослідити фотолюмінесценцію в склоподібних сплавах $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Er}^{3+}$ та в перовскітній склокераміці з домішками рідкісноземельних металів,

проаналізувати зміни спектральних характеристик під дією Er^{3+} .

- Встановити кореляцію між складом, структурним станом (у тому числі наявністю та параметрами перовскітних нанofаз) та фотолюмінесцентними параметрами матеріалу, оцінити можливі механізми енергопереносу й гасіння люмінесценції.

Матеріал дослідження становлять зразки стекол $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ з різним вмістом Er^{3+} та прекурсорів перовскітної фази, а також відповідні перовскітні склокераміки, отримані шляхом контрольованої термообробки; додатково використовуються літературні дані щодо оптичних і структурних характеристик рідкісноземельно-легованих халькогенідних стекол та перовскітних систем.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості використання досліджених матеріалів як активних середовищ для волоконних та інтегральних оптичних підсилювачів, ІЧ-лазерних структур та сенсорних пристроїв, а також у формуванні наукових засад для подальшої оптимізації перовскітної склокераміки на основі $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ з метою отримання стабільних, технологічних і високоефективних джерел випромінювання в діапазоні 1,5 мкм. Отримані результати можуть бути використані при розробці фотонних компонентів телекомунікаційного призначення, сумісних із сучасними волоконно-оптичними системами зв'язку.

РОЗДІЛ 1.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ

1.1. Поняття перовскіту та склокераміки

Опис перовскітної склокераміки доцільно почати з кристалохімії перовскітів, оскільки саме структура фаз типу ABX_3 визначає їхні електронні й оптичні властивості, а отже й роль цих фаз у композиті на основі халькогенідного скла $GeS_2 - Ga_2S_3$, легovanого Er^{3+} .

Перовскіти – це клас сполук з загальною формулою ABX_3 , де А – крупний катіон (лужний, лужноземельний або органічний, наприклад Cs^+ , Rb^+ , метиламоній $CH_3NH_3^+$, формамідиній $HC(NH_2)_2^+$), В – менший катіон із більшою зарядовою густиною (типово Pb^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+}), Х – аніон, що утворює координаційне оточення В (O^{2-} для оксидних перовскітів, $Cl^-/Br^-/I^-$ для галоїдних). Базовий структурний мотив – це тривимірна мережа кутково з’єднаних октаедрів $[BX_6]^{n-}$ (В у центрі октаедра, Х на вершинах), між якими розташовані катіони А в кубооктаедричних порожнинах. Така топологія забезпечує високу структурну гнучкість: невеликі зміни радіусів іонів А, В, Х призводять до плавних деформацій ґратки, але не руйнують її каркас до певної межі. [32, 33, 51]

Для кількісної оцінки стабільності перовскітної структури використовують толерантний фактор Голдшмідта

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

де r_A , r_B , r_X – ефективні йонні радіуси. У випадку $t \approx 1$ реалізується майже ідеальна кубічна структура з високою симетрією просторової групи $Pm\bar{3}m$; при зменшенні t нижче $\sim 0,9$ відбуваються послідовні нахили октаедрів $[BX_6]$, що приводить до тетрагональних, ромбічних чи навіть триклінних модифікацій. Для металогалогенідних перовскітів $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) величина t визначає, чи буде

за кімнатної температури стабільною фотоактивна «чорна» перовскітна фаза (кубічна/тетрагональна), чи відбудеться перехід у неперовскітні, оптично менш привабливі фази. Цей параметр важливий у контексті даної роботи, оскільки вибір конкретного перовскітного складу (наприклад, CsPbBr_3 або CsPbI_3) має забезпечити існування нанокристалічної перовскітної фази в умовах халькогенідної матриці та термообробки. [32]

Додатково, для катіона В інколи вводять октаедричний фактор $\mu = r_B/r_X$, який обмежує область стабільних октаедричних координацій. У галоїдних перовскітах на основі Pb^{2+} значення μ знаходиться в діапазоні, що сприяє утворенню стійких октаедрів $[\text{PbX}_6]$, але за сильних деформацій (наприклад, при зміні X або сильних внутрішніх напруженнях) можливе часткове руйнування перовскітного каркаса та перехід до фаз типу « δ - CsPbI_3 » зі значно ширшим забороненим проміжком і низькою фотолюмінесцентною ефективністю. Для перовскітної склокераміки це означає, що матриця та режими кристалізації повинні не лише ініціювати нуклеацію нанофаз, але й стабілізувати потрібну перовскітну модифікацію. істотно обмежує практичне застосування. [33, 36]

Електронна структура металогалогенідних перовскітів характеризується прямою енергетичною зоною та сильною спін-орбітальною взаємодією на іонах Pb, що призводить до ефективного формування екситонів із невеликою зв'язувальною енергією при кімнатній температурі. Валентна зона формується переважно із р-орбіталей галогеніду X, тоді як зона провідності має значний внесок бр-станів Pb^{2+} . Заміна $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ зменшує енергію забороненої зони та призводить до послідовного зсуву максимуму фотолюмінесценції від синьо-зеленої до червоної області. У нанокристалічному стані додатково проявляється квантове обмеження, яке збільшує ефективний E_g при зменшенні розміру частинок і дозволяє тонко налаштовувати спектр випромінювання. Саме поєднання прямого E_g , високих коефіцієнтів поглинання та дефектної толерантності (відносно неглибокі пастки)

робить CsPbX_3 привабливими донорами енергії в гібридних системах із іонами Er^{3+} . [33, 61]

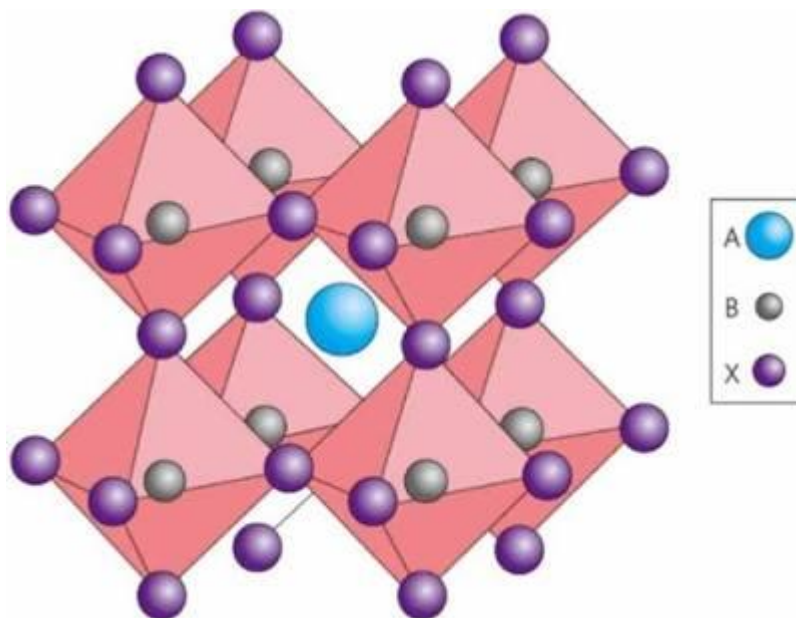


Рис. 1.1. Кристалічна структура перовскіту типу ABX_3 : октаедрична мережа $[\text{BX}_6]$ та катіони A у міжоктаедричних порожнинах.

Для розуміння склокерамічних композитів перовскітна підсистема має бути розглянута разом із матрицею. Скло з точки зору структури – це аморфний твердий стан, у якому відсутній далекопорядковий кристалічний порядок, але зберігається ближнє й середньодальнє впорядкування. У халькогенідних стеклах системи GeS_2 – Ga_2S_3 основну мережу формують тетраедри GeS_4 та GaS_4 , сполучені між собою атомами сірки. Геометрія цих тетраедрів, співвідношення мостових та немостових зв’язків (bridging/non-bridging S), ступінь полімеризації мережі безпосередньо впливають на в’язкість розплаву, температуру склування T_g , схильність до кристалізації та оптичні характеристики (показник заломлення, положення краю фундаментального поглинання). [29, 30, 31]

Халькогенідні скла мають низьку енергію оптичних фононів (порівняно з оксидними стеклами на основі SiO_2 або B_2O_3), що істотно зменшує ймовірність мультифононного гасіння збуджених станів рідкісноземельних іонів. Для Er^{3+} це

критично важливо: перехід ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 1,5$ мкм) є базовим для телекомунікацій, і в оксидних матрицях він часто сильно пригнічується мультифононою релаксацією. У $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ – матриці ймовірність безвипромінювальної релаксації нижча, що дає змогу реалізувати довші часи життя та вищу квантову ефективність ІЧ-випромінювання Er^{3+} . Саме це поєднання низькофононного середовища з високим показником заломлення й широким прозорим вікном у NIR робить $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ природним кандидатом для матриці перовскітної склокераміки. [23, 24, 57]

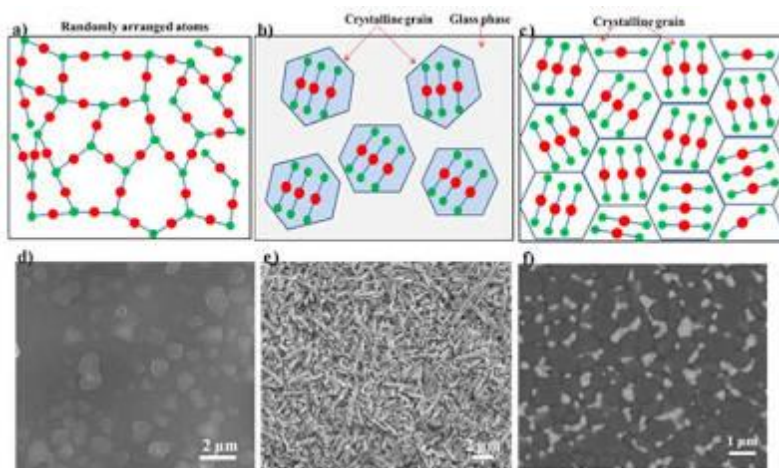


Рис. 1.2. Схематичне порівняння структурної організації аморфного скла та склокераміки з нанокристалічними включеннями.

Для перовскітної склокераміки важливо забезпечити:

- Переважання нанокристалів із розмірами в діапазоні кількох – десятків нанометрів (щоб зберегти прозорість у видимому/NIR);
- формування саме перовскітної фази CsPbX_3 , а не побічних сульфідних чи галогенідних фаз;
- однорідний просторовий розподіл нанофаз у об'ємі скляної матриці.

У контексті перовскітної склокераміки на основі $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ особливо важливо враховувати взаємодію між перовскітною та скляною підсистемами. Нуклеація й ріст нанокристалів CsPbX_3 відбуваються у халькогенідному оточенні,

багатому на S^{2-} , що потенційно може призводити до формування Pb–S зв'язків на поверхні нанокристалів, часткової заміни галогеніду на сульфідні ліганди, змін локального складу та напружень у ґратці. [7, 8]

З одного боку, тонкі сульфідні шари на поверхні можуть пасивувати поверхневі пастки, зменшуючи безвипромінювальну рекомбінацію в перовскітних нанокластерах; з іншого – надмірна реакція Pb–S може руйнувати перовскітну фазу й формувати оптично несприятливі сульфідні фази. Для роботи з Er^{3+} це особливо суттєво, оскільки положення енергетичних рівнів у перовскітній підсистемі й ефективність енергопереносу на іони Er^{3+} чутливі до поверхневої хімії й локального діелектричного оточення. [7, 8, 17]

У системі « $GeS_2-Ga_2S_3 - CsPbX_3 - Er^{3+}$ » можна виділити три ключові ролі:

- халькогенідна скляна матриця задає фон – топологію, фононний спектр, діелектричні властивості та забезпечує механічну й хімічну стабільність;
- перовскітні нанокристали $CsPbX_3$ виступають як донори енергії, що ефективно поглинають у видимому діапазоні й потенційно передають енергію на центри Er^{3+} ;
- іони Er^{3+} є акцепторами енергії й активними центрами ІЧ-випромінювання ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), чия люмінесценція визначається балансом між енергопереносом, мультифононою релаксацією та концентраційним гасінням.

Таке поєднання обґрунтовує вибір саме перовскітної склокераміки на основі

$GeS_2 - Ga_2S_3$ як об'єкта дослідження у роботі: воно дозволяє одночасно

використовувати переваги низькофононої матриці для Er^{3+} і сильну поглинаючу/люмінесцентну здатність перовскітних нанофаз. Це також створює умови для ефективного енергопереносу між перовскітними нанокристалами та іонами Er^{3+} і розширює функціональні можливості матеріалу. Крім того, система придатна для дослідження структурно-оптичних механізмів ІЧ-випромінювання.

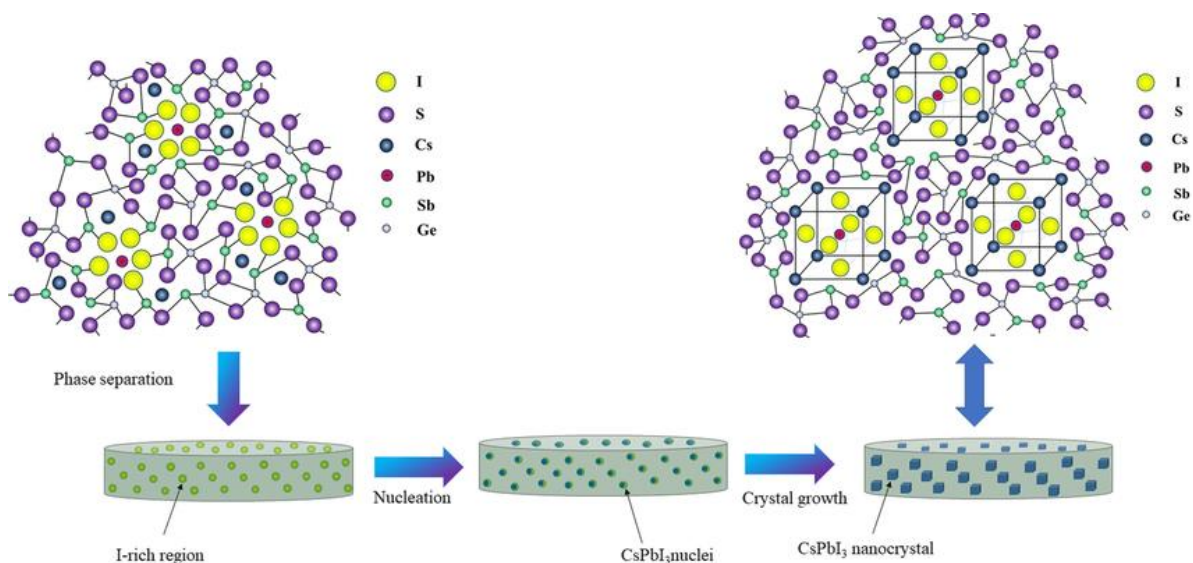


Рис. 1.3. Узагальнена схема формування перовскітної склокераміки на основі скла $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ з нанокристаллами CsPbX_3 : фазове розділення, нуклеація та ріст перовскітних нанофаз у скляній матриці.

1.2. Методи синтезу перовскітної склокераміки

Склокераміка — це композитний матеріал, сформований у результаті контрольованої кристалізації скла, в якому аморфна матриця містить дисперсні кристалічні фази (нано- або мікрокристали). Кристалізація зазвичай відбувається у два етапи: нуклеація (утворення зародків кристалічної фази) та ріст кристалів за підвищеної температури. Регулюючи температуру та тривалість цих етапів, можна керувати розміром, об'ємною часткою й розподілом кристалічних включень. [29, 30, 31]

Синтез перовскітної склокераміки на основі стекел $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ з нанокристаллами CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) та домішками Er^{3+} базується на поєднанні двох ключових підходів:

- отримання однорідного халькогенідного скла методом melt-quenching,
- контрольованої кристалізації (devitrification) для осадження перовскітної нанофази в матриці.

Мета такого підходу — поєднати низькофононне, інфрачервоне-прозоре

середовище $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ для ефективної люмінесценції Er^{3+} з високою поглинаючою та випромінюючою здатністю перовскітних нанокристалів CsPbX_3 , зберігши при цьому оптичну однорідність і механічну стабільність зразків. [7, 8, 17]

Підготовка шихти та вибір складу

Базовий склад склокераміки задають у молярних відсотках як система

$$(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{5-y}(\text{CsPbX}_3)_{15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_y, \quad (1.2)$$

де $X = \text{Br}$ або I , а параметр y (0–3 мол. % Er_2S_3) контролює концентрацію Er^{3+} . Саме такого типу композиції описані в роботах Ivashchenko та співавт. для $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -склокерамік із $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$ іонами Er^{3+} .

Логіка вибору компонентів:

- GeS_2 формує основну аморфну мережу, забезпечує широку ІЧ-прозорість та порівняно низьку енергію фононів.
- Ga_2S_3 підвищує температуру склування T_g , стабільність і знижує небажану кристалізацію матриці, одночасно впливаючи на локальну структуру (GaS_4 -тетраедри, зміна ступеня полімеризації).
- CsPbX_3 вводиться як перовскітний прекурсор; при подальшому відпалі саме з цього компонента формується нанокристалічна фаза CsPbBr_3 або CsPbI_3 .
- Er_2S_3 є джерелом іонів Er^{3+} , сумісним із сульфідною матрицею; S-ліганди мінімізують введення кисню та небажаних оксидних домішок.

Практична мета цього етапу – сформувати хімічно однорідну шихту, де всі компоненти рівномірно розподілені ще до стадії плавлення, щоб у кінцевому склі уникнути макроскопічної фазової сегрегації (утворення Pb-, Cs- або Er-збагачених областей), яка надалі призводила б до неконтрольованої кристалізації та втрати оптичної прозорості. Досягнення такої однорідності забезпечує стабільні початкові умови для подальшої термообробки та зменшує ймовірність формування вторинних фаз або локальних дефектів структури. Крім того, рівномірний розподіл компонентів сприяє керованій нуклеації та росту перовскітних нанокристалів CsPbX_3 з вузьким розподілом за розмірами. Це, у свою чергу, дозволяє краще

контролювати спектральні характеристики люмінесценції та підвищує відтворюваність оптичних властивостей зразків. Одночасно запобігання агрегації іонів Er^{3+} мінімізує концентраційне гасіння та забезпечує ефективний енергетичний перенос у системі. У підсумку це підвищує стабільність матеріалу та прогнозованість його оптичних властивостей. [29, 30, 31]

Таблиця 1.1.

Приклад складів $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ (мол. %).

Склад	GeS_2 (мол. %)	Ga_2S_3 (мол. %)	CsPbX_3 (мол. %)	Er_2S_3 (мол. %)
S0	80	5.0	15	0
S1	80	4.9	15	0.1
S2	80	4.8	15	0.2
S3	80	4.5	15	0.5

Процеси плавлення та гартування

Метод плавлення з подальшим гартуванням є базовим підходом для одержання однорідних халькогенідних стекол та халько-галоїдних систем $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--KCl/CsCl/CsPbX}_3$.

Суть етапу:

- Попередньо зважені компоненти (GeS_2 , Ga_2S_3 , CsPbX_3 , Er_2S_3 або їхні стехіометричні «попередники») завантажують у кварцові/графітові/вуглецеві ампули.
- Ампули евакуюють ($10^{-3}\text{--}10^{-4}$ мбар) і герметизують або заповнюють сухим інертним газом (Ar), щоб запобігти окисненню та гідролізу сульфідів.
- Плавлення проводять при температурах, що перевищують температуру повного розплавлення системи (типово $850\text{--}950$ °C для $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -скла з галогенідами), з витримкою 0,5–2 год для гомогенізації.
- Для підвищення однорідності розплав періодично струшують або повільно обертають ампулу.

- Далі розплав швидко гартують – наприклад, шляхом виливання на охолоджену мідну/металеву пластину або зануренням ампули в холодну воду (водяне гартування). Швидке охолодження «заморожує» аморфний стан і пригнічує кристалізацію.

Фізичний зміст: швидкість охолодження має бути достатньо великою, щоб зупинити нуклеацію та ріст кристалів ще на стадії розплаву. Результатом є прозорий або напівпрозорий скляний злиток, у якому компоненти Cs, Pb, X та Er розподілені на атомному рівні. На цьому етапі перовскітних нанокристалів ще немає – це важливо, бо забезпечує контрольовану кристалізацію на наступній стадії.

Визначення температурних режимів: DSC/DTA

Щоб задати оптимальні режими відпалу й кристалізації, використовують диференціальну сканувальну калориметрію (DSC) або DTA. Цей аналіз дає температури:

- склування T_g ,
- початку кристалізації T_x ,
- максимуму кристалізації T_p .

Для стекол $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ з домішками галогенідів/ Er^{3+} DSC-криві демонструють характерний ендотермічний стрибок при T_g і екзотермічні піки кристалізації при подальшому нагріванні.

Практичний сенс:

- T_g задає верхню межу «безпечного» аннелінгу (зняття напруг без кристалізації);
- T_x і T_p визначають вікно температур, де можлива керована нуклеація та ріст перовскітних нанофаз без масової девітрифікації матриці.

У роботах, присвячених системам $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$, як правило, використовують режими термообробки в температурному інтервалі між температурою склування T_g та температурою початку кристалізації T_x або ж трохи вище температури піку кристалізації T_p , при цьому час витримки свідомо

обмежують. Такий підхід спрямований на запуск процесів нуклеації перовскітної фази CsPbX_3 без переходу до інтенсивного росту кристалів, що могло б призвести до формування макрокристалічних включень, підвищеного світлорозсіяння та, як наслідок, помутніння зразків.

Застосування контрольованого температурно-часового режиму дозволяє досягти тонкого балансу між зародженням і ростом кристалічної фази: нуклеація відбувається достатньо активно, тоді як дифузійно-керований ріст суттєво пригнічується. У результаті в об'ємі скляної матриці формуються перовскітні нанокристали з вузьким розподілом за розмірами, стабільною морфологією та добре визначеною кристалічною структурою. Одночасно з цим зберігається висока оптична прозорість склокераміки, що є критично важливим для дослідження та практичного використання її люмінесцентних і спектральних властивостей.

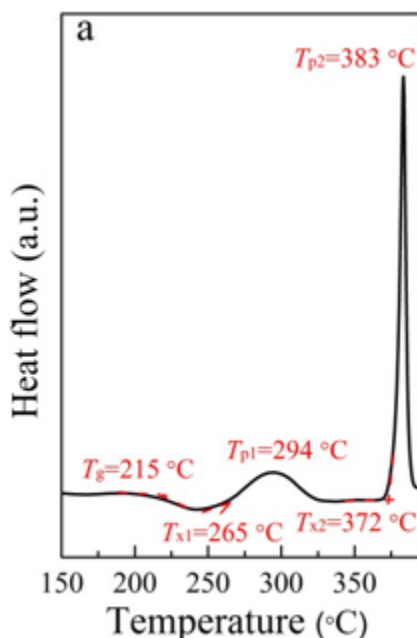


Рис. 1.4. DSC-криві базового скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ (T_g , T_x , T_p).

Контрольований відпал: аннелінг і кристалізація CsPbX_3

Після отримання аморфного скла проводять термічний відпал, який має дві цілі:

- зняти внутрішні термічні напруги (аннелінг при $T \lesssim T_g$),

- викликати керовану кристалізацію перовскітних наночастинок (відпал при T між T_g і T_x або в околі T_p).

Типова схема:

- Аннелінг: 0,5–2 год при $T \approx (T_g - 20 \dots T_g)$ для релаксації структури й запобігання тріщинам.
- Нуклеація та ріст CsPbX_3 : витримка при температурі T_{anneal} у діапазоні $(T_g + 20 \dots T_g + 80 \text{ }^\circ\text{C})$ протягом 1–10 год, залежно від складу; при цьому Cs^+ , Pb^{2+} та X^- мігрують, утворюючи стабільні зародки перовскітної фази, які далі ростуть до нанометричних розмірів.
- Охолодження: контрольоване (0,1–5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$) до кімнатної температури для фіксації сформованої наночастинової структури.

Задача цього етапу – створити максимально велику кількість дрібнодисперсних перовскітних нанокристалів при мінімальній кількості побічних фаз (PbS , Cs_2S , CsX кристали тощо) і без глобальної девітрифікації матриці. Як показано в роботах по $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -склокераміках з CsPbX_3 , коректно підібрані режими відпалу дозволяють отримати прозорі або напівпрозорі зразки з інтенсивною зеленою (≈ 530 нм для CsPbBr_3) чи червоною ($\approx 680\text{--}690$ нм для CsPbI_3) фотолюмінесценцією. Ключовим чинником є баланс між швидкістю нуклеації та стримуванням росту нанокристалів, порушення якого призводить до укрупнення наночастинок і втрати оптичної однорідності. Стабільність халькогенідної матриці та контроль умов термообробки зменшують імовірність утворення сульфідних і галогенідних побічних фаз, що забезпечує відтворення люмінесцентних властивостей матеріалу. Додатково, такий підхід створює сприятливі умови для подальшої інтеграції іонів Er^{3+} без суттєвого погіршення прозорості склокераміки. Також важливо, що зменшення розмірів нанокристалів і звуження їх розподілу за розмірами сприяє стабілізації спектрального положення смуг фотолюмінесценції та зменшенню їх уширення. Це полегшує кореляцію між структурними параметрами та оптичними властивостями

матеріалу. Крім того, однорідний розподіл перовскітних наночастинок у скляній матриці знижує ймовірність локальних напружень, які можуть ініціювати вторинну кристалізацію. У підсумку такий контроль мікроструктури є критичним для реалізації ефективного енергетичного переносу в гібридних перовскітно-халькогенідних системах. [23, 24, 57]

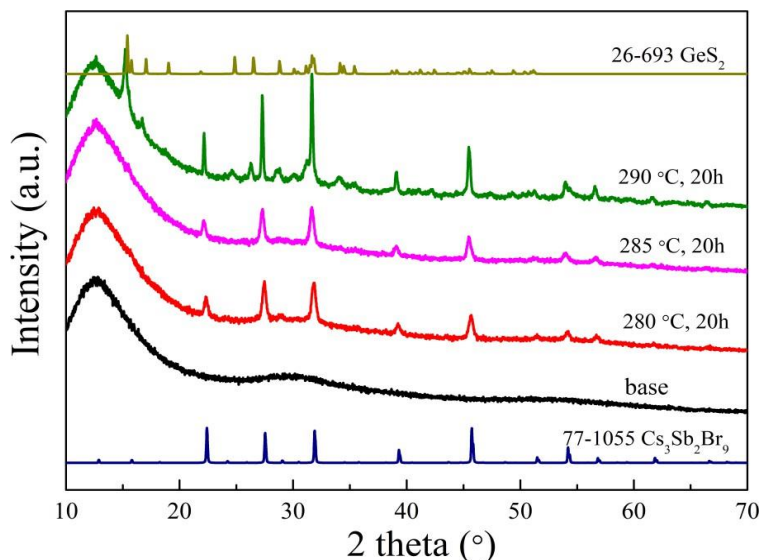


Рис. 1.5. Порівняння XRD-спектрів вихідного скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ та склокераміки після термічного відпалу, що демонструє формування кристалічних фаз $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$: наведено дифрактограми зразків GSCH після кристалізації при різних температурах відпалу (280, 285 і 290 °C) за однакової тривалості 20 год, а також еталонні XRD-спектри кристалічних фаз $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ і GeS_2 для порівняння та ідентифікації фаз.

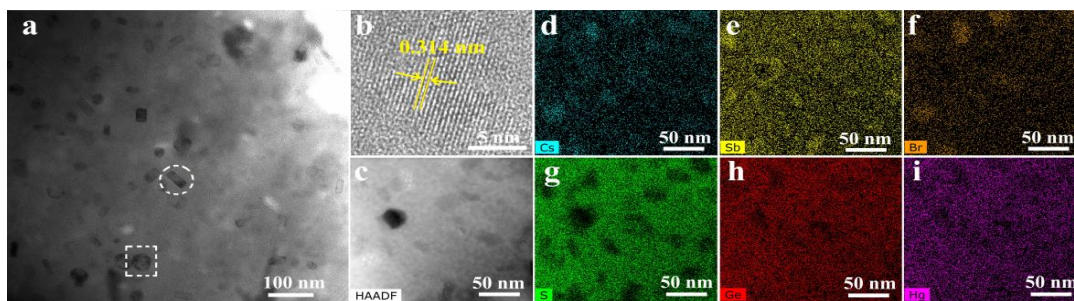


Рис. 1.6. TEM-дослідження нанокристалів $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$ у скляній матриці $\text{GeS}_2\text{Ga}_2\text{S}_3$ після кристалізації при 285 °C протягом 20 год: (а) оглядове TEM-

зображення, що ілюструє розміри, форму та просторовий розподіл нанокристалів; (b) HRTEM-зображення кристалічної ґратки; (c) HAADF-STEM-зображення; (d–i) відповідні EDS-карти елементного складу нанокристалічних включень.

Варіації синтезу та роль домішок

У сучасних роботах також використовують модифіковані методи синтезу, які доповнюють класичне melt-quenching + відпал:

- лазерно-індукована кристалізація (fs/ps-лазер) – локальне осадження CsPbBr_3 у силікатному склі за рахунок нагріву й польових ефектів;
- поверхнева кристалізація внаслідок взаємодії з водою або іншими реагентами для утворення CsPbX_3 на поверхні скла;
- модифікація складу перовскітної фази (допування Mn^{2+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+}), що змінює нуклеацію, стабільність і люмінесцентні властивості.

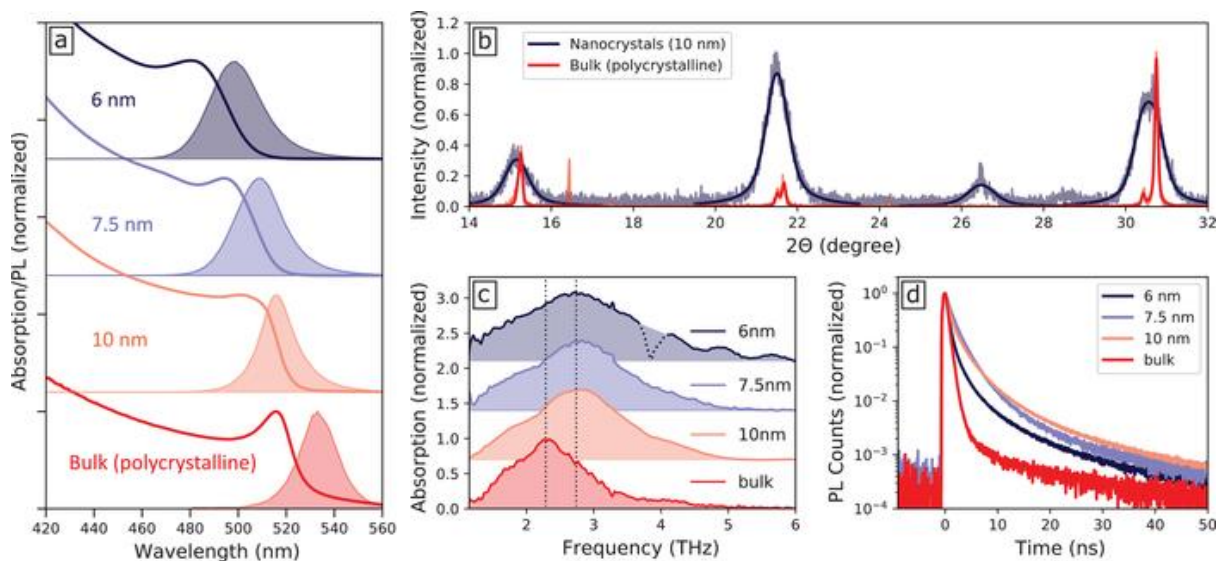


Рис. 1.7. Приклад спектрів фотолюмінесценції та XRD для Ln-легованих CsPbBr_3 -склокерамік ($\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, Nd^{3+}) як аналогічних систем.

Для системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{--Er}^{3+}$ основний інтерес – традиційний melt-quenching із подальшою термообробкою, але дані по $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ - та Nd^{3+} -легованим CsPbBr_3 -склокерамікам демонструють, що іони рідкісноземельних металів і перехідних металів можуть діяти як нуклеуючі агенти або змінювати

температуру/кінетику кристалізації CsPbX_3 . Це важливо для Er^{3+} : підбір концентрації Er_2S_3 і режиму відпалу дозволяє впливати не лише на люмінесценцію Er^{3+} , а й на розмір/щільність перовскітних нанofаз, що змінює енергоперенос від CsPbX_3 до Er^{3+} .

1.3. Особливості структури галоїдних перовскітів

Для коректної інтерпретації люмінесцентних властивостей перовскітної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ критично важливо розуміти структурну специфіку саме галогенідних перовскітів типу CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), які формують нанокристалічну фазу в матриці. Саме мікроскопічні особливості ґратки, характер фазових переходів і типи дефектів визначають положення зонного зазору, форму фотолюмінесцентних смуг, стабільність та ефективність енергопереносу на іони Er^{3+} . [33, 34]

Кристалохімічна основа й фазові модифікації CsPbX_3

Галогенідні перовскіти CsPbX_3 є реалізацією загальної перовскітної формули ABX_3 , де $A = \text{Cs}^+$, $B = \text{Pb}^{2+}$, $X = \text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$. Структурний мотив – мережа з кутково з'єднаних октаедрів $[\text{PbX}_6]^{4-}$, між якими у кубооктаедричних порожнинах розташовані іони Cs^+ . В ідеальній кубічній модифікації (просторова група $Pm\bar{3}m$) октаедри не нахилені, всі зв'язки Pb--X еквівалентні, а кристалічне поле є максимально симетричним. [32, 33]

Зі зниженням температури та/або при зміні складу (перехід $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$) відбуваються послідовні структурні переходи із появою нахилів октаедрів – тетрагональна, орторомбічна, інколи ромбічна модифікації. У цих фазах:

- кути Pb--X--Pb відхиляються від 180° ,
- довжини зв'язків Pb--X стають нееквівалентними,
- зменшується симетрія кристалічного поля на іонах Pb та X .

Ці структурні деформації безпосередньо впливають на ширину забороненої зони E_g , положення максимуму фотолюмінесценції та чутливість до дефектів. Для

CsPbBr_3 характерні переходи «кубічна $\rightarrow$ тетрагональна $\rightarrow$ орторомбічна» із підвищенням температури до плавлення; для CsPbI_3 додатково важливою є конкурентна поява неперовскітної δ -фази, яка має зовсім іншу топологію й значно більший E_g , практично не демонструючи характерної яскравої фотолюмінісценції. [33, 36]

У контексті склокераміки це означає, що матриця та режими відпалу повинні підтримувати саме перовскітні α/β -фази CsPbX_3 , пригнічуючи утворення δ -фаз або грубих макрокристалів. Локальні напруження, різниця коефіцієнтів теплового розширення між нанокристаллами й халькогенідною матрицею, а також геометричні обмеження у склі можуть зрушувати рівновагу між фазами й стабілізувати фотоактивну модифікацію навіть за кімнатної температури. [7, 8, 9]

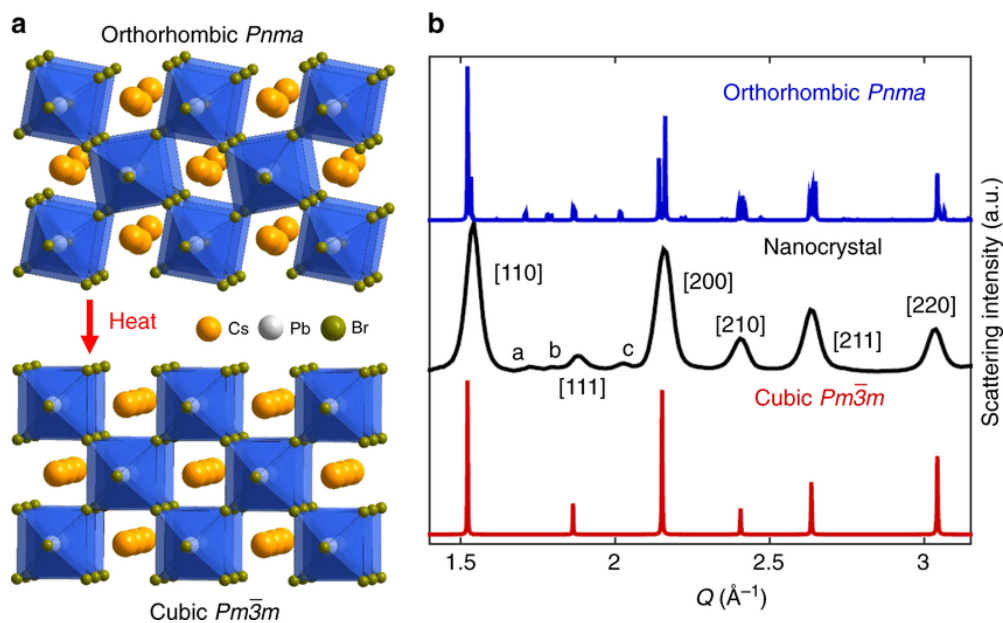


Рисунок 1.8. Схематичне порівняння кубічної, тетрагональної та орторомбічної структур CsPbX_3

Вплив складу (Cl/Br/I) і розмірних ефектів на зонну структуру

Електронна структура галогенідних перовскітів визначається переважно:

- 6s/6p-станами Pb^{2+} (валентна й провідна зони),
- p-орбіталями галогеніду X,

- ковалентною взаємодією Pb–X у мережі $[\text{PbX}_6]$. [33, 61]

Заміна $\text{X} = \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ призводить до:

- зростання радіуса іона X^- ,
- зміни перекривання орбіталей Pb–X,
- «звуження» забороненої зони E_g .

У 3D- CsPbX_3 (об'ємні кристали) за кімнатної температури характерні значення E_g такі:

- CsPbCl_3 : $E_g \approx 3,0$ eV (емісія у синьо-зеленій області),
- CsPbBr_3 : $E_g \approx 2,2\text{--}2,3$ eV (зелена емісія $\approx 520\text{--}540$ нм),
- CsPbI_3 : $E_g \approx 1,7\text{--}1,8$ eV (червона емісія $\approx 680\text{--}720$ нм). [3, 4, 37]

У нанокристалічному стані (QDs, нанокластери в склі) додатково проявляється квантове обмеження: при зменшенні розміру нанокристалів порівняно з радіусом екситона E_g ефективно збільшується, що спостерігається як «blue shift» максимуму фотолюмінесценції. Саме це дозволяє, змінюючи розмір і склад CsPbX_3 , налаштовувати спектр донорного випромінювання для оптимального перекриття з смугами поглинання Er^{3+} та забезпечення ефективного енергопереносу. [37, 39, 40]

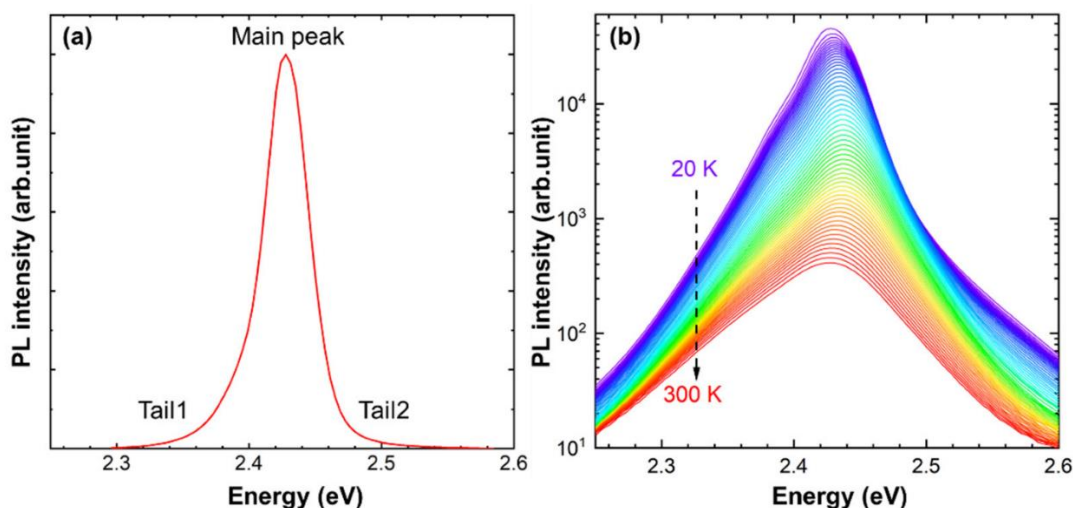


Рис. 1.9. Залежність максимуму фотолюмінесценції CsPbBr_3 (або CsPbI_3) від розміру нанокристалів температури відпалу

У склокераміках на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ нанокристали $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$, як правило,

мають розміри кілька–десятки нанометрів. Це достатньо мало, щоб зберегти ефекти квантового обмеження й водночас уникнути сильного розсіювання світла (тобто зберегти прозорість зразка). Тому контроль режимів термообробки, які визначають середній розмір і дисперсію нанокристалів, є ключовим інструментом для налаштування оптичних властивостей матеріалу. [7, 8, 10]

Динамічний безлад, фоони та електрон–фоонна взаємодія

Важливою особливістю галогенідних перовскітів є виражений динамічний безлад та сильна електрон–фоонна взаємодія. Навіть у кристалічно впорядкованій фазі при кімнатній температурі:

- октаедри $[\text{PbX}_6]$ можуть здійснювати динамічні нахили та обертові коливання;
- іони X^- (особливо I^-) мають значну амплітуду теплових коливань;
- можливі локальні поляронні стани (деформація ґратки навколо локалізованого носія).

Це призводить до:

- помірного уширення смуг поглинання та емісії,
- появи самозахоплених екситонів (self-trapped excitons) у деяких умовах,
- сильної температурної залежності інтенсивності та положення максимуму фотолюмінісценції.

Для склокераміки $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3 + \text{CsPbX}_3$ це важливо з двох причин:

- Матриця із нижчою енергією фоонів (халькогенід) змінює спектр доступних фоонних мод порівняно з оксидними стеклами, що може впливати на ймовірність самозахоплення екситонів та безвипромінювальних процесів.
- Локальні механічні напруження на межі «скло–нанокристал» модифікують частоти коливань та силу електрон–фоонної взаємодії, що проявляється в температурній еволюції ліній фотолюмінісценції і часів життя. [23, 24, 57]

У роботі з Er^{3+} це відіграє роль у балансі між:

- радіативним випромінюванням перовскітної фази (видима фотолюмінісценції),

- безвипромінювальною релаксацією через фонони / пастки,
- енергопереносом на рівні Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$).

Правильний підбір складу та режимів синтезу має забезпечити таку конфігурацію, за якої частина збудження перовскіту ефективно передається Er^{3+} , а не повністю губиться на фононне гасіння чи глибокі дефекти, зберігаючи високий квантовий вихід люмінесценції системи.

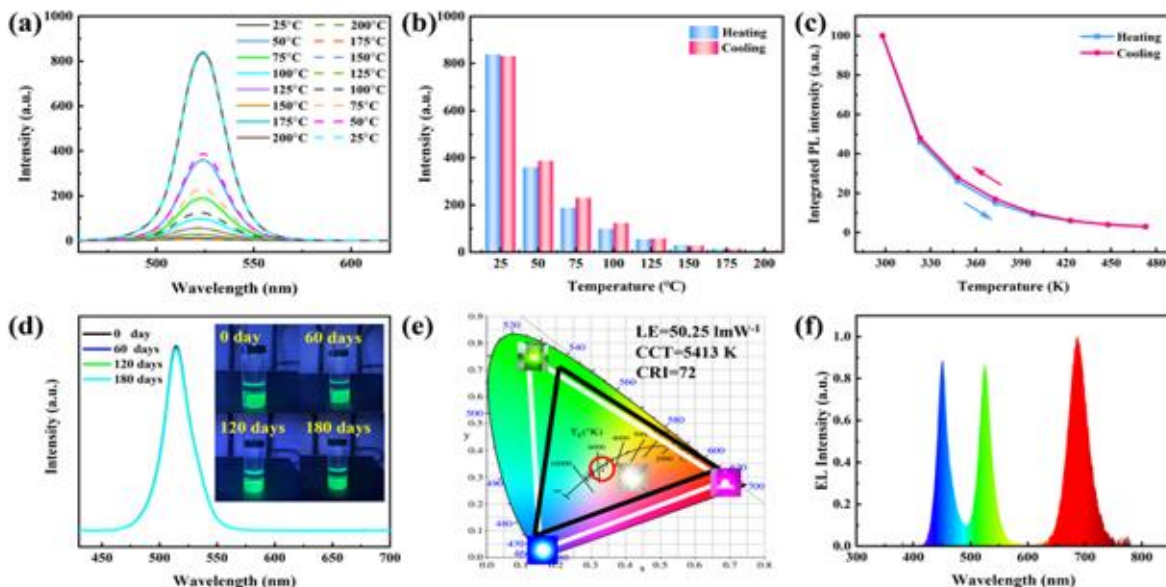


Рис. 1.10. Температурні залежності інтенсивності й положення максимуму фотолюмінесценції $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$ у склокераміці

Дефекти у галогенідних перовскітах та їх роль у люмінесценції

Структурна гнучкість галогенідних перовскітів супроводжується високою дефектною толерантністю, але саме типи та концентрації дефектів визначають баланс між радіативними й нелюмінесцентними процесами. Найбільш важливі дефекти: [33, 52]

Вакансії галогеніду V_X (V_{Cl} , V_{Br} , V_{I})

Створюють локальні рівні поблизу краю валентної або провідної зони. У багатьох випадках ці дефекти формують відносно неглибокі пастки, які не повністю гасять фотолюмінесценцію, але можуть сприяти довгохвильовим «хвостам» емісії

й зміні форми спектра. [33, 52, 61]

Вакансії свинцю V_{Pb} , антиструктурні дефекти (Pb на місці Cs тощо)

Як правило, формують глибші пастки, що призводять до безвипромінювальної рекомбінації. Надлишок Pb або Cs може також стимулювати утворення побічних фаз (PbX_2 , CsX), які деградують оптичні властивості.

Інтерстиціали Cs_i , X_i та комплексні дефекти

Можуть формуватися при термообробці або під дією зовнішніх полів; їх наявність зумовлює іонну провідність і міграцію галогенідних іонів, що особливо важливо при тривалій роботі приладів.

У склокераміці додатковий внесок роблять інтерфейсні дефекти на межі нанокристал–скло:

- часткова заміна X^- на S^{2-} ,
- формування $Pb-S$, $Cs-S$ зв'язків на поверхні нанокристалів,
- локальні області з модифікованою координацією Pb . [7, 8, 17]

Такі інтерфейсні центри можуть одночасно:

- пасивувати частину поверхневих пасток (якщо формуються стабільні хімічні зв'язки без глибоких енергетичних рівнів),
- або навпаки – створювати додаткові центри гасіння (якщо з'являються глибокі дефектні стани).

Для системи з Er^{3+} дефекти мають подвійний ефект:

- конкурують з Er^{3+} за енергію збудження (енергія йде в пастки замість енергопереносу на Er^{3+});
- у деяких випадках можуть виступати «проміжними станами» для багатоступеневого переносу енергії, але такі схеми зазвичай менш ефективні та супроводжуються тепловими втратами.

Тому під час синтезу перовскітної склокераміки на основі $GeS_2-Ga_2S_3$ важливо мінімізувати концентрацію глибоких дефектів – шляхом контролю складу шихти, чистоти вихідних компонентів, атмосфери плавлення та термообробки. Наявність

домішок кисню або вологи може призводити до формування нерівноважних дефектних станів у скляній матриці та на межі скло–нанокристал. Такі дефекти виступають ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації та знижують інтенсивність фотолюмінесценції. Оптимізація відновної або інертної атмосфери плавлення сприяє стабілізації валентних станів Pb і зменшенню концентрації сульфідних побічних фаз. Контроль режимів термообробки також обмежує дифузійні процеси, що відповідають за утворення глибоких пасток. У сукупності ці заходи забезпечують формування оптично активної та структурно стабільної склокераміки. [9, 10]

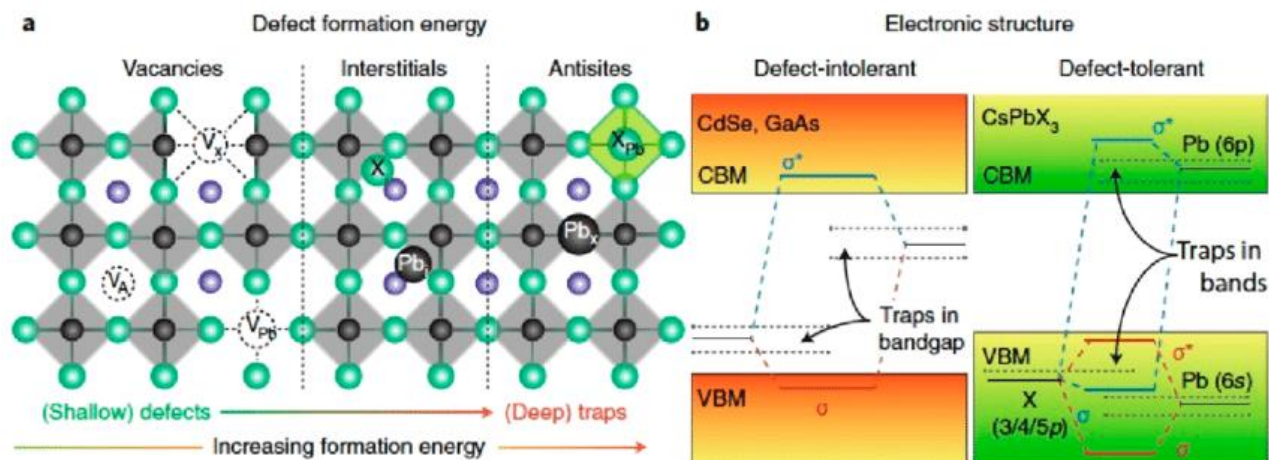


Рисунок 1.11. Схематична діаграма зонної структури CsPbX_3 з основними типами дефектних рівнів (V_X , V_{Pb} , інтерфейсні пастки)

Структурні особливості й енергоперенос на Er^{3+}

Для задачі даної роботи критично саме те, як структурні параметри галогенідного перовскіту (фаза, деформація октаедрів $[\text{PbX}_6]$, розмір нанокристалів, дефектність, інтерфейс зі склом) впливають на:

- положення та ширину смуги власної фотолюмінісценції CsPbX_3 ,
- швидкість радіативної й нелюмінесцентної рекомбінації в перовскітній фазі,
- спектральне перекриття з поглинанням Er^{3+} ,
- ефективність Förster/Dexter-переносу енергії на рівні $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ та $^4\text{I}_{13/2}$ Er^{3+} .

- Оптимальна ситуація для композиту $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{--Er}^{3+}$ – це коли:
- стабілізована перовскітна фаза (без переходу в δ -фази),
- нанокристали CsPbX_3 мають розміри, що забезпечують бажану довжину хвилі донорної фотолюмінісценції (наприклад, зелена фотолюмінісценція CsPbBr_3 , яка добре перетинається з високовисокими смугами поглинання Er^{3+}), поверхня нанокристалів достатньо пасивована (інтерфейсні дефекти мінімізовані), відстань між Er^{3+} та перовскітними нанокристалами знаходиться в діапазоні кількох нанометрів – для ефективного диполь-дипольного (Förster) переносу.

Саме під ці структурні умови й підбираються склади та режими синтезу, описані в попередньому підпункті 1.2, а надалі – через експериментальні результати (розділ 2) – аналізується, наскільки ці вимоги виконані в реальних зразках. [9, 10]

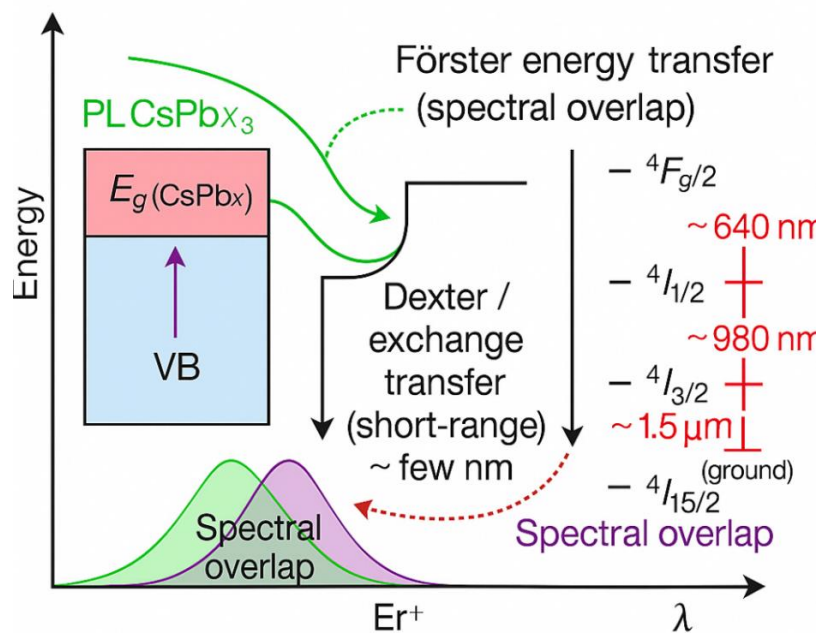


Рис. 1.12. Узагальнена схема енергопереносу « $\text{CsPbX}_3 \rightarrow \text{Er}^{3+}$ » у перовскітній склокераміці (band-to-band збудження CsPbX_3 , фотолюмінісценція перовскіту, FRET/Dexter-перенос на рівні Er^{3+})

1.4. Локальна структура халькогенідної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$

Локальна будова скляної матриці $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ є тим «фоном», на якому формуються перовськітні нанокристали та вбудовуються іони Er^{3+} . Від того, як саме організовані елементарні структурні одиниці (тетраедри GeS_4 і GaS_4 , місткові та немісткові атоми сірки, змішані халько-галогенідні фрагменти), залежить кристалізаційна здатність, енергія фононів, характер дефектних станів і, як наслідок, фотолюмінесцентні властивості склокераміки. Тому аналіз локальної структури системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ є необхідною передумовою для інтерпретації результатів люмінесценції Er^{3+} та енергопереносу від перовськітних нанофаз, а також для оптимізації складу й режимів термообробки. [29, 30, 31]

Склоутворююча матриця: тетраедри GeS_4 та GaS_4

За даними дифракційних та спектроскопічних досліджень халькогенідні скла на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ описуються моделлю ковалентно-зв'язаної тривимірної мережі, де короткодіапазонний порядок задають тетраедрично координовані центри Ge та Ga. Атоми Ge і Ga переважно чотирикоординовані й утворюють $[\text{GeS}_4]$ та $[\text{GaS}_4]$ тетраедри, з'єднані між собою через мостикові атоми сірки (S^{2-}). [29, 31]

У склі GeS_2 базовою одиницею є тетраедр $\text{GeS}_{4/2}$, де кожен атом S поділяється між двома тетраедрами (місткові S). Спектр комбінаційного розсіювання світла стекол містить інтенсивну смугу поблизу $\sim 340\text{ см}^{-1}$, яка відповідає повністю симетричним коливанням A_1 тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$, а також ряд додаткових смуг, пов'язаних з варіаціями координації та наявністю неідеальних зв'язків Ge–Ge або S–S. Введення Ga_2S_3 призводить до появи тетраедрів $\text{GaS}_{4/2}$ та до часткової перебудови сітки, що відображається у зміні відносних інтенсивностей і положень раманівських смуг. Такі спектральні особливості свідчать про формування більш складної, хімічно неоднорідної локальної структури, характерної для багатокомпонентних халькогенідних стекол. [41, 42]

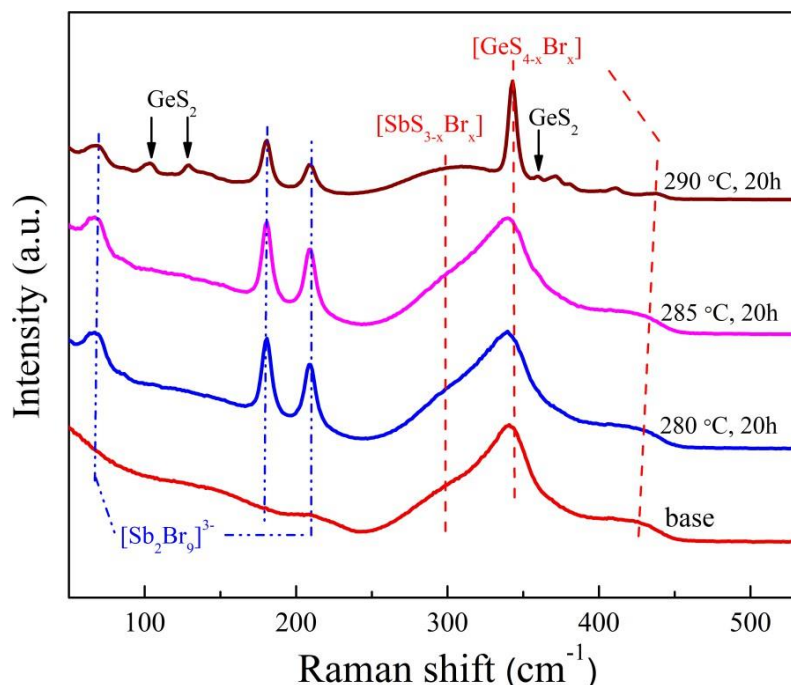


Рис. 1.13. Спектр комбінаційного розсіювання світла скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ до та після термообробки, що демонструють коливальні моди тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$ і зміни локальної структури при відпалі.

Додавання Ga_2S_3 приводить до включення тетраедрів GaS_4 у ту саму мережу: Ga^{3+} зазвичай також чотирикоординований сіркою, формуючи локальні фрагменти типу $\text{Ga}(\text{S}^{1/2})_4$, які заміщують частину $\text{GeS}_{4/2}$ -ланок. Така ізоморфна заміна змінює середню координацію, жорсткість мережі та показник заломлення, а також впливає на температуру склування T_g і схильність до девітрифікації. [42, 31]

Місткові й немісткові атоми сірки, надлишок/дефіцит S

Важливу роль у локальній структурі відіграє баланс місткових (bridging) та немісткових (non-bridging) атомів сірки. У строго стехіометричному GeS_2 усі S є містковими, але в реальних стеклах (особливо при зміні співвідношення $\text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3$, введенні галогенідів, Cs^+ , Pb^{2+} тощо) з'являються:

- немісткові S-центри, пов'язані лише з одним тетраедром (NBS);
- S–S ланцюжки або короткі S–S фрагменти;
- етаноподібні одиниці типу $\text{S}_3(\text{M})\text{--}(\text{M})\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ga}$) у сірковмісних

дефіцитних або нелокально зарядоккомпенсованих областях.

У системах $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--галогенід}$ (наприклад, $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CdI}_2$ або аналогічні $\text{Ge--Ga--S--halogen}$) аналіз спектру комбінаційного розсіювання світла стекол показує, що при дефіциті S зростає частка етаноподібних одиниць $\text{S}_3(\text{Ga/Ge})\text{--}(\text{Ga/Ge})\text{S}_3$, тоді як при введенні галогеніду частина цих дефектних фрагментів трансформується у змішані тетраедри з участю галогену. Це безпосередньо важливо для перовськітної склокераміки, де разом із Cs^+ , Pb^{2+} та Br^- у систему вводяться додаткові аніони і катіони, що перерозподіляють локальну стехіометрію.

З точки зору фотолюмінесценції Er^{3+} , немісткові S та S–S ланцюжки можуть виступати як:

- центри локального підсилення поля поблизу іонів Er^{3+} ;
- або як дефектні пастки, що створюють безвипромінювальні канали релаксації.

Тому контроль над співвідношенням місткових/немісткових S є критичним для досягнення високої квантової ефективності 4f–люмінесценції. [23, 24, 55]

Змішані халько-галогенідні фрагменти та роль галогенідів

У перовськітній склокераміці на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ галогеніди (переважно Br^- , однак технологічно можливе також входження Cl^- або I^-) потрапляють у матрицю разом із прекурсорами CsX , PbX_2 та/або у складі перовськітної фази CsPbX_3 . Частина галогенів зв'язується в окрему перовськітну нанокристалічну фазу, тоді як інша їх частка може вбудовуватися в аморфну скляну мережу. У результаті в матриці формуються локальні змішані тетраедричні структурні мотиви типу Ge--S--X та Ga--S--X , які умовно описують моделями $[\text{GeS}_{4-n}\text{X}_n]$ та $[\text{GaS}_{4-n}\text{X}_n]$, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, а $n = 1\text{--}2$. Зазначені вирази мають модельний характер і відображають часткову заміну атомів сірки галогенами в межах тетраедрів, а не існування окремих стехіометрично визначених фаз. Дані спектру комбінаційного розсіювання світла стекол для систем $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CdI}_2$ показують формування змішаних

аніонних тетраедрів типу $[S_3GeI]$, $[S_2GeI_2]$, $[S_3GaI]$, що з'єднані мостиковими S і/або короткими S–S ланцюжками. Для нашої системи GeS_2 – Ga_2S_3 – $CsPbBr_3$ аналогічна хімічна логіка означає, що частина Br^- може стабілізувати змішані Ge – S – Br або Ga – S – Br оточення, які:

- знижують середню енергію фононів у локальному оточенні (важливо для приглушення мультифононних втрат Er^{3+}),
- одночасно модифікують кристалізаційні властивості: змішані тетраедри можуть виступати «буферними» зв'язками на межі «скло – перовськітна нанофаза». [13, 17]

Локальні мотиви, виявлені Raman-, EXAFS- та XRD-дослідженням

Комбінація високоефективного рентгенівського розсіювання, EXAFS на K-краях Ge та Ga і спектра комбінаційного розсіювання світла стекел дозволила побудувати деталізовану картину локальних мотивів у GeS_2 – Ga_2S_3 -склах. Показано, що:

Ge та Ga статистично займають еквівалентні тетраедричні позиції, утворюючи змішаний каркас із $[GeS_4]$ і $[GaS_4]$ одиниць.

При сірковому дефіциті з'являються етаноподібні одиниці $S_3(Ga/Ge)$ – $(Ga/Ge)S_3$, а також M–M (Ge – Ge , Ge – Ga , Ga – Ga) зв'язки.

В спектрі комбінаційного розсіювання світла стекел спостерігаються характерні смуги:

- ~ 340 – 345 см^{-1} (A_1 -коливання тетраедрів $GeS_{4/2}$),
- ~ 250 – 260 см^{-1} (моди, пов'язані з Ge_2S_3 -подібними одиницями і/або GeS -подібними фрагментами),
- зміни положення та інтенсивності цих смуг є чутливими до вмісту Ga_2S_3 , галогенідів і домішок.

Для скла GeS_2 – Ga_2S_3 із $CsPbBr_3$ та Er^{3+} очікується аналогічна поведінка: введення перовськітних прекурсорів змінює баланс Ge - і Ga -орієнтованих фрагментів і може призводити до появи додаткових смуг, пов'язаних зі змішаними халько-

галогенідними одиницями.

Вплив Ga_2S_3 на жорсткість мережі та кристалізаційну здатність

Збільшення частки Ga_2S_3 у $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ зміщує систему від «м'якої» GeS_2 -домінованої мережі до більш жорсткої, термічно стабільної структури:

- T_g зростає,
- знижується схильність до спонтанної кристалізації,
- зростає енергія активації в'язкості розплаву.

Це має подвійний ефект для перовськітної склокераміки:

- На етапі синтезу скляної матриці жорсткіша мережа знижує ризик небажаної макрокристалізації під час охолодження, що важливо для отримання оптично однорідних злитків, зі стабільним складом і мінімальними флуктуаціями локальної структури.
- На етапі контрольованого відпалу більш в'язке середовище гальмує дифузію Cs^+ , Pb^{2+} , Br^- , що сприяє формуванню дрібніших, більш однорідно розподілених перовськітних нанокристалів під час девітрифікації. У сукупності це забезпечує кращий контроль над розміром і просторовим розподілом нанофаз. Водночас зменшується ймовірність утворення побічних кристалічних фаз та деградації оптичних властивостей матеріалу. [31, 42]

У склі GeS_2 базовою одиницею є тетраедр $\text{GeS}_4/2$, де кожен атом S поділяється між двома тетраедрами (місткові S). Спектр комбінаційного розсіювання світла стекол містить інтенсивну смугу поблизу $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$, яка відповідає повністю симетричним коливанням A_1 тетраедрів $\text{GeS}_4/2$, а також ряд додаткових смуг, пов'язаних з варіаціями координації та наявністю неідеальних зв'язків Ge–Ge або S–S. Додаткові смуги в області нижчих хвильових чисел часто асоціюються з деформаційними коливаннями тетраедрів та міжатетраедричними зв'язками. Поява або підсилення компонент, пов'язаних із гомополярними зв'язками, свідчить про відхилення від ідеальної стехіометрії та локальні структурні порушення. Загалом аналіз раманівських спектрів дозволяє простежити зміни короткодіапазонного

порядку в склі та оцінити вплив складу на його структурну організацію. [41]

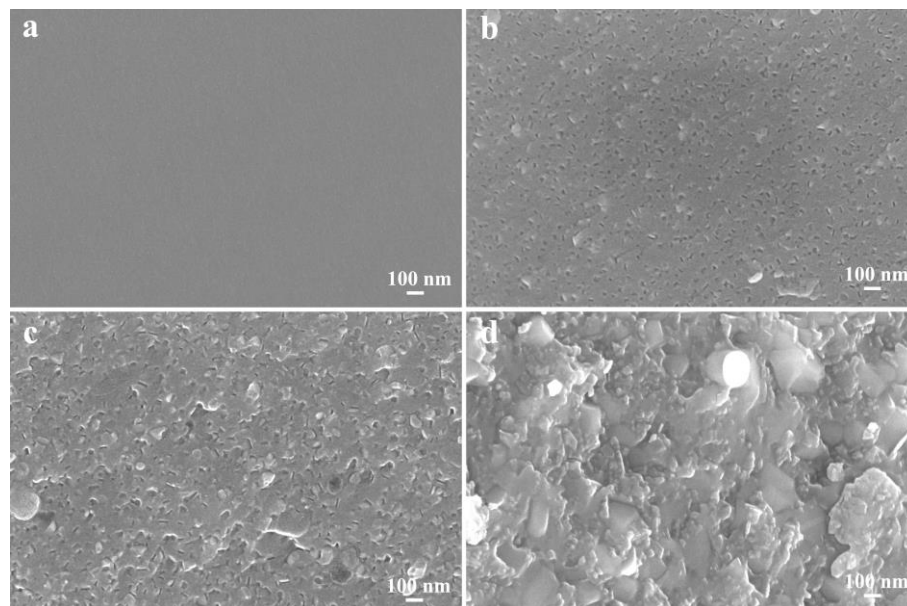


Рис. 1.14. SEM-зображення поверхні склокераміки $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ після термообробки при різних температурах, що ілюструють зміну морфології та появу нанокристалічних включень

Координація Er^{3+} у матриці $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$

Іони Er^{3+} в халькогенідній скломатричній системі зазвичай координуються сульфідними лігандами, формуючи локальні оточення типу ErS_x ($x \approx 6\text{--}8$), які можуть бути частково вбудовані в каркас $\text{GeS}_4/\text{GaS}_4$ або розташовані в його «порожнинах». Наявність високозарядного іона Er^{3+} вимагає локальної зарядової компенсації, що може реалізовуватися через:

- утворення немісткових S (NBS),
- локальну модифікацію Ge-S та Ga-S зв'язків,
- залучення галогенідів (Br^-) як додаткових лігандів у змішаних Er-S-Br оточеннях. [23, 24, 55]

З точки зору 4f-люмінесценції важливими є два аспекти:

- Енергія фононів: у сульфідних скломатрицях (Ge-Ga-S) максимальна енергія фононів ($\sim 300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) суттєво нижча, ніж в оксидних, що зменшує

мультифононне гасіння переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2} \text{ Er}^{3+}$ і сприяє довгим часам життя в діапазоні 1,5 мкм. Це робить халькогенідні матриці особливо придатними для реалізації ефективної інфрачервоної люмінесценції іонів рідкісноземельних елементів.

- Ступінь структурної неоднорідності: сильний розкид локальних оточень (різна кількість NBS, змішані S/Br-координації) призводить до уширення лінії 4f-переходів, що впливає на форму спектра люмінесценції та величину перерізу поглинання. У помірних межах така неоднорідність може навіть підвищувати ефективність поглинання за рахунок спектрального уширення смуг. [18, 23, 55]

Для системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbBr}_3$ це означає, що Er^{3+} може частково концентруватися в областях, де матриця збагачена Br^- та/або немістковими S, тобто поблизу межі розділу «перовськітна нанофаза – скло». Така локалізація є потенційно вигідною для ефективного енергопереносу від перовськітних екситонів до рівнів Er^{3+} , але водночас підвищує ризик концентраційного гасіння, якщо Er^{3+} надто багато. Тому оптимальна концентрація Er^{3+} та контроль його просторового розподілу є критичними параметрами при синтезі таких склокерамік. [7, 8, 17]

Локальна структура в стадії склокераміки

Перехід від гомогенного скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ до склокераміки з перовськітними нанофазами супроводжується:

- появою кристалічних піків перовскіту (CsPbBr_3) в XRD;
 - зміною спектрів комбінаційного розсіювання світла стекол: накладанням мод перовскіту на фонові моди скломатриці, можливою зміною інтенсивностей смуг, пов'язаних із змішаними тетраедрами та етаноподібними одиницями;
 - локальною перебудовою мережі біля меж розділу (перерозподіл S, Br, Cs, Pb).
- [9, 10]

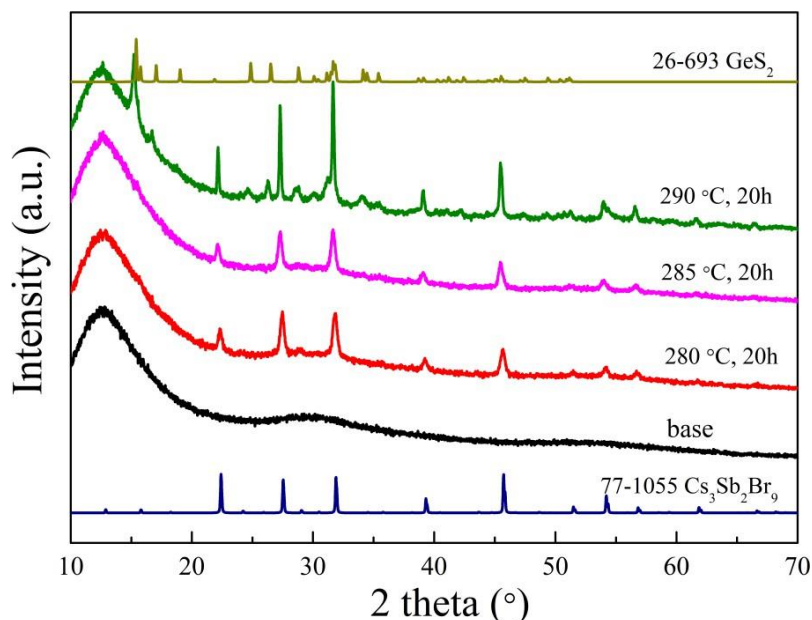


Рис. 1.15. Рентгенівські дифрактограми скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ до та після відпалу, що демонструють появу кристалічних фаз у процесі формування склокераміки.

У цьому контексті локальна структура склокераміки стає трьохкомпонентною та просторово неоднорідною, що визначає її оптичні та люмінесцентні властивості:

- Аморфний каркас $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ зберігає тетраедричні мотиви (GeS_4 , GaS_4) і формує низькофононне середовище для іонів Er^{3+} , впливаючи на ефективність їхньої інфрачервоної люмінесценції.
- Перовськітні нанокристали CsPbBr_3 виникають унаслідок контрольованої дегідратифікації, є джерелами інтенсивної видимої фотолюмінесценції та виконують роль донорів енергії в процесах енергопереносу до рівнів Er^{3+} .
- Інтерфейсні області між нанокристалом і склом супроводжуються перебудовою хімічних зв'язків (Pb-S , Ge-S-Br , Ga-S-Br), що знижує локальну симетрію та створює сприятливі умови для локалізації іонів Er^{3+} .

Баланс між цими трьома структурними компонентами визначає інтенсивність люмінесценції, стабільність оптичних властивостей і ефективність енергопереносу в перовськітній склокераміці. [7, 8, 17]

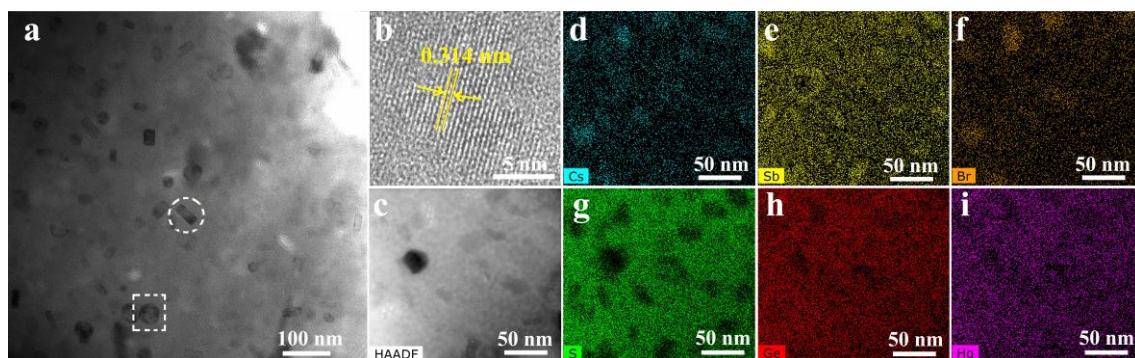


Рис. 1.16. TEM-зображення та EDS-картування елементів у склокераміці $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbBr}_3$, що підтверджують наявність перовскітних нанокристалів і інтерфейсних областей у скляній матриці.

Саме інтерфейсні області «перовскіт / скляна матриця» визначають ефективність енергопереносу від перовскітних нанокристалів до іонів Er^{3+} та появу комбінованої люмінесценції. У цих зонах іони Er^{3+} часто локалізуються поблизу поверхні CsPbBr_3 , де формується змінене координаційне оточення зі зниженою локальною симетрією. Це підвищує ймовірність 4f-переходів і послаблює обмеження правил відбору.

Перовскітні нанокристали, які інтенсивно поглинають видиме світло, виступають ефективними донорами енергії. За малої відстані між нанокристалом і Er^{3+} можливий безвипромінювальний перенос енергії, що компенсує слабе пряме збудження іонів ербію. Водночас низькофононна сульфідна матриця зменшує багатофононну релаксацію, забезпечуючи стабільну ІЧ-люмінесценцію на $\sim 1,5$ мкм. [45, 46, 58]

У результаті інтерфейс виконує функціональну роль «містка» між видимою емісією перовскіту та інфрачервоною люмінесценцією Er^{3+} , визначаючи співвідношення і ефективність обох каналів випромінювання, а також відкриває можливості керування спектральними властивостями матеріалу через склад і умови термообробки. Додатково, контроль структури інтерфейсу дозволяє оптимізувати енергоперенос без істотного зростання концентраційного гасіння Er^{3+} . [45, 58]

РОЗДІЛ 2.

ВПЛИВ ЕРБІЮ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ

2.1. Люмінесценція в склоподібних сплавах на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$

Дослідження люмінесценції в склоподібних сплавах $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ має подвійне призначення. З одного боку, воно дає уявлення про власні випромінювальні та безвипромінювальні процеси в халькогенідній матриці, яка слугує «фононним» та структурним середовищем для перовскітних наночастинок і іонів Er^{3+} . З іншого боку, аналіз люмінесценції у вихідних та легованих стеклах дозволяє ідентифікувати ті структурні мотиви й дефектні центри, які або підсилюють, або, навпаки, гасять 4f-випромінювання ербію. Цей підпункт покликаний показати, як саме склоподібна система $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ формує оптичний та енергетичний фон для подальшого енергопереносу в перовскітній склокераміці. [23, 24]

Електронна структура та дефектні рівні в $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$

Склоподібні сплави $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ належать до ковалентних халькогенідних стеклокерамік з відносно вузькою смугою провідності та валентною зоною, сформованими переважно орбіталями Ge 4s/4p, Ga 4s/4p та S 3p. Основу мережі утворюють тетраедри GeS_4 та GaS_4 , сполучені містковими атомами сірки. В ідеалізованому випадку така мережа описується як повністю координаційно насичена, з чітко визначеною шириною забороненої зони та різким краєм фундаментального поглинання. [18, 23]

У реальних стеклах, однак, завжди присутня значна кількість структурних дефектів: немісткові атоми S, надлишкові або дефіцитні сірчані фрагменти, M–M-зв'язки (M = Ge, Ga), етаноподібні одиниці $\text{S}_3\text{M--MS}_3$. Усі ці дефекти формують систему локалізованих станів у забороненій зоні – так званий хвіст Урбаха та глибші пастки. Саме вони визначають положення та форму краю поглинання, а також спектральні характеристики власної люмінесценції матриці. Таким чином,

при аналізі випромінювання $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -скел важливо враховувати не лише «ідеальний» зонний розподіл, а й реальну дефектну підсистему, яка задає додаткові канали рекомбінації. [18, 41, 42]

З мотиваційної точки зору опис електронної структури потрібний для того, щоб пояснити, чому смуги люмінесценції в халькогенідних стеклах широкі, чому вони демонструють великий Стоксовий зсув і чому навіть невелика зміна складу або режиму відпалу може помітно змістити максимум випромінювання. Надалі це дозволить чітко відокремлювати внесок матриці від внеску перовскітних нанофаз та Er^{3+} . [18]

Власна (дефектна) фотолюмінесценція склоподібної матриці

При оптичному збудженні в області фундаментального поглинання або трохи вище краю зони в склоподібних $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -зразках генеруються електрон-діркові пари чи екситони, які швидко релаксують до локалізованих станів, пов'язаних із дефектами мережі. Подальша рекомбінація цих носіїв через дефектні рівні супроводжується випромінюванням фотонів у видимій або ближній інфрачервоній області. Типово спостерігається широка (сотні нанометрів) смуга люмінесценції з максимумом, розташованим значно нижче енергії краю поглинання; саме такий характер спектрів вважається «візитівкою» халькогенідних стеклол. [18, 23]

Фізично широка форма смуги пояснюється розподілом локального оточення дефектних центрів у аморфній матриці. Кожен конкретний центр «відчуває» трохи інше кристалічне поле, інше оточення місткових/немісткових S та інший локальний потенціал, через що енергія дефектного рівня не є фіксованою, а розтягнутою в енергетичному інтервалі. В результаті сумарна емісія, інтегрована по всіх центрах, утворює широку, асиметричну смугу з плавним спадом інтенсивності в бік довших хвиль. Саме ця особливість потім накладається на 4f-випромінювання Er^{3+} , формуючи фон у спектрах перовскітної склокераміки. [18, 24]

Практичний інтерес до власної люмінесценції матриці полягає в тому, що вона може виконувати роль енергетичного «посередника» між поглинанням на

високих енергіях і збудженням 4f-рівнів Er^{3+} . Якщо дефектні рівні розташовані на енергіях, зручних для передачі енергії на $^4\text{I}_{11/2}$ або $^4\text{I}_{13/2}$ ербію, то матриця може ефективно «перенаправляти» частину поглинутої енергії до домішкових центрів. В іншому випадку ці дефекти виступатимуть як канали безвипромінювального гасіння. [23, 24, 55]

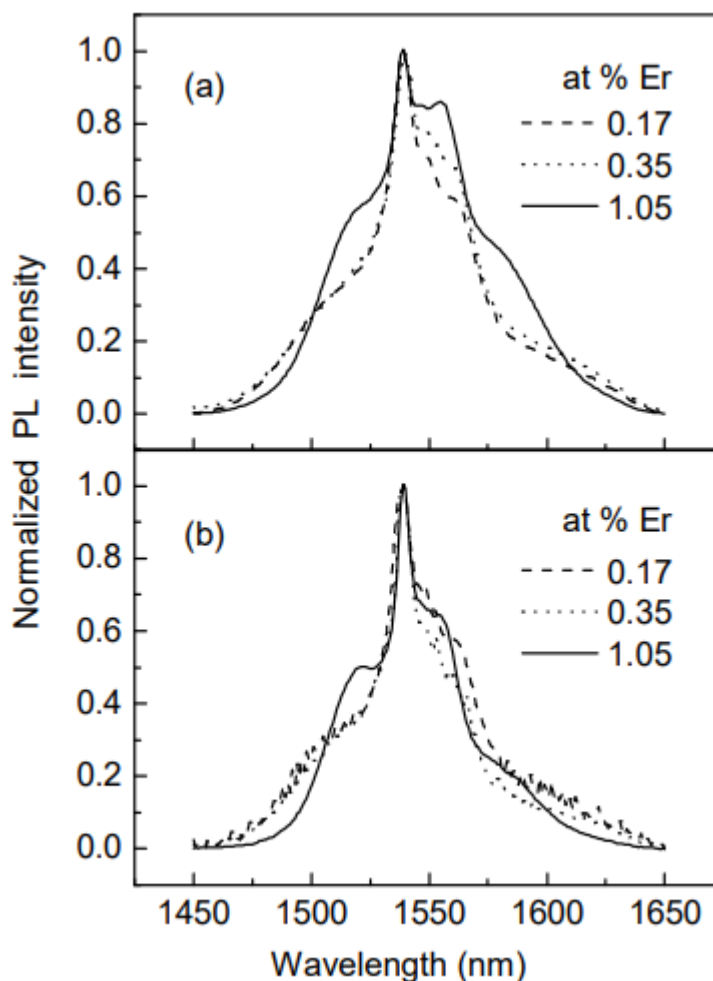


Рис. 2.1. Типовий спектр власної фотолюмінесценції скла на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ при збудженні поблизу краю фундаментального поглинання.

Вплив складу, Ga_2S_3 та термообробки на люмінесценцію

Варіювання співвідношення $\text{GeS}_2\text{:Ga}_2\text{S}_3$ у склоподібній системі змінює не лише температуру склування та кристалізаційну здатність, але й спектральні характеристики люмінесценції. Збільшення вмісту Ga_2S_3 , як правило, приводить до:

- росту T_g та жорсткості мережі;
- зменшення концентрації певних типів дефектів (наприклад, Ge–Ge або Ge–S–S-фрагментів);
- зміщення краю поглинання й максимуму люмінесценції. [31, 42]

За рахунок підвищення в'язкості та енергії активації дифузії Ga_2S_3 -багача матриця забезпечує більш стабільне оточення для домішкових центрів і знижує ймовірність утворення глибоких пасток, які сильно гасять люмінесценцію. З іншого боку, надлишок Ga_2S_3 може ускладнювати формування однорідної аморфної фази, що призводить до появи додаткових структурних неоднорідностей і, відповідно, до уширення та асиметризації люмінесцентних смуг. [31, 42]

Термічні обробки (відпал нижче T_g , нуклеація та ріст кристалічних фаз) також істотно змінюють картину люмінесценції. Відпал нижче T_g сприяє релаксації внутрішніх напружень і частковому «відпалюванню» нестабільних дефектних центрів, що може привести до зростання інтенсивності випромінювання та невеликого зсуву максимуму фотолюмінісценції. Подальша девітрифікація, яка в нашому випадку пов'язана з формуванням перовскітних наночастинок CsPbBr_3 , перерозподіляє компоненти між аморфною та кристалічною фазами, змінюючи дефектну структуру скляної частини та створюючи нові інтерфейсні центри. У спектрах це проявляється або як поява додаткових смуг (перовскітна фотолюмінісценція), або як модифікація фонові емісії матриці. [9, 10]

З практичної точки зору саме на етапі варіації складу й термообробки закладається «компроміс» між якістю хост-матриці та умовами формування перовскітних нанокристалів. Занадто «дефектна» матриця забезпечить сильне гасіння Er^{3+} ; занадто жорстка – може ускладнити нуклеацію та ріст перовскітної фази. У першому випадку домінуватимуть безвипромінювальні канали релаксації, що різко знижує інтенсивність інфрачервоної люмінесценції. У другому — обмежене формування нанокристалів призводить до ослаблення поглинання збуджувального випромінювання та зменшення ефективності енергетичного

переносу на іони Er^{3+} . [7, 8, 17]

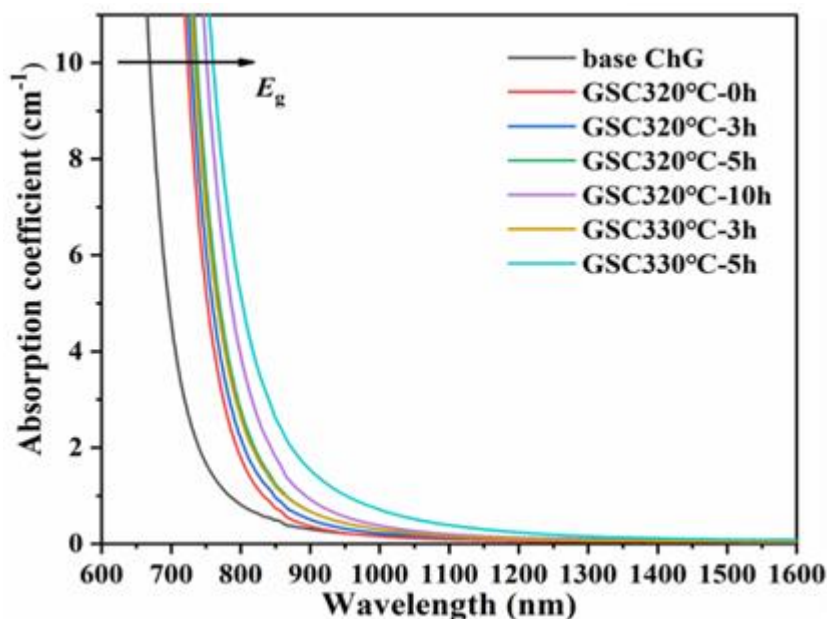


Рис. 2.2. Зміна спектру фотолюмінесценції скла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ при зміні складу або режиму відпалу.

Ербій як домішковий центр у $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$: 4f-рівні та матричне оточення

Іон Er^{3+} у халькогенідних стеклах $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ реалізує люмінесценцію за рахунок внутрішньо-іонних 4f–4f переходів, енергія яких слабо залежить від хімічного складу матриці, тоді як інтенсивність, ширина ліній та час життя – сильно залежать від локального оточення. Найважливішим для оптики телекомунікаційного діапазону є перехід $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ з максимумом поблизу 1,5–1,55 мкм, який забезпечує випромінювання у «вікні прозорості» кварцового волокна. У нашій роботі цей перехід є ключовим маркером ефективності включення Er^{3+} у халькогенідну склокераміку. [23, 55]

Халькогенідна матриця $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ вигідно відрізняється від оксидних стекол нижчою максимальною енергією фононів. Це означає, що мультифононна безвипромінювальна релаксація (коли енергія збудження 4f-рівня «знімається» шляхом послідовного випромінювання фононів, а не фотонів) у такому хості менш ефективна. Для Er^{3+} це безпосередньо означає більшу ймовірність

випромінювальної релаксації $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, довші часи життя й вищий квантовий вихід в області 1,5 мкм. [23, 24]

З іншого боку, реальна ефективність люмінесценції Er^{3+} залежить від конкуренції між корисним 4f-випромінюванням і безвипромінювальними каналами, пов'язаними з дефектами матриці (вакансії S, домішки O/H, кластеризація Er^{3+}). Якщо іони ербію розміщуються в «чистих» ділянках $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -мережі з добре компенсованим зарядом, вони демонструють вузькіші смуги й довші часи життя. Якщо ж Er^{3+} концентрується поблизу дефектно збагачених областей або інтерфейсів, де присутні додаткові немісткові S, галогеніди, Pb та Cs, це може викликати появу швидких компонент затухання та зменшення інтегральної інтенсивності 1,5-мкм емісії.

Саме тому аналіз люмінесценції Er^{3+} у «простій» системі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ (без перовскітних нанокластерів) є важливим етапом: він дозволяє відділити внесок матриці й самих іонів Er^{3+} від додаткових факторів, пов'язаних з кристалічними включеннями CsPbBr_3 .

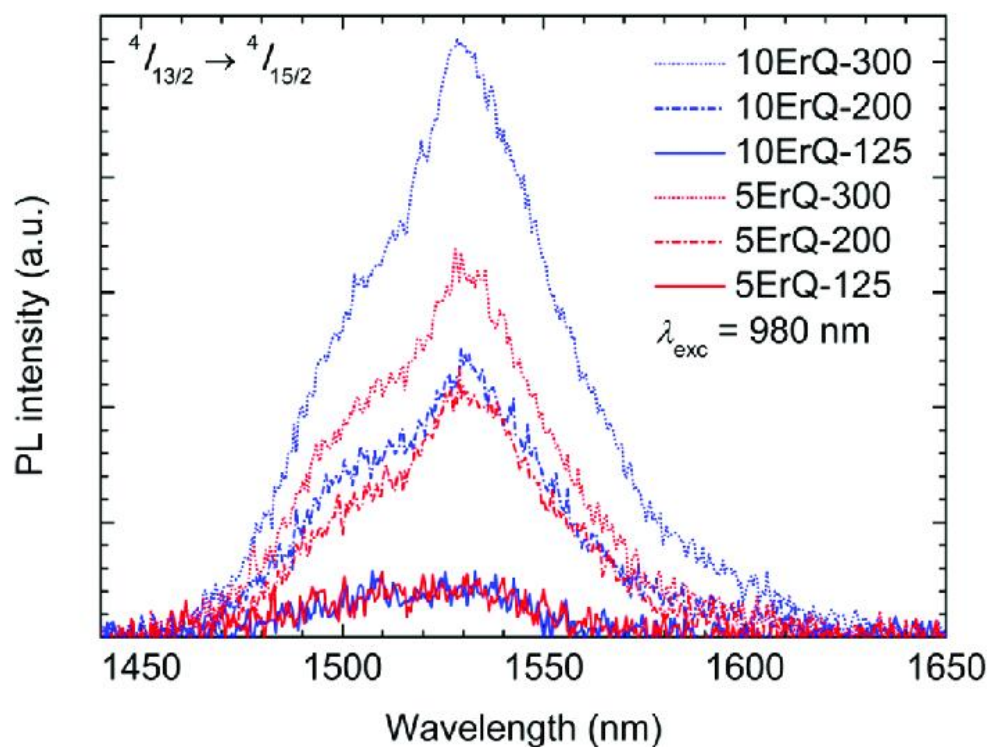


Рис. 2.3. Типовий спектр люмінесценції Er^{3+} у склі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ в області 1,5 мкм.

Взаємодія матриці та Er^{3+} : енергетичний перенос і канали гасіння

Коли в $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ одночасно присутні власні дефектні центри та іони Er^{3+} , можливі кілька сценаріїв взаємодії між ними. У сприятливому випадку матриця виконує роль «ширококутового» поглинача: фотони з енергією біля краю поглинання створюють збуджені стани у склі, які потім безвипромінювально передають енергію на 4f-рівні Er^{3+} . Такий непрямий накачувальний механізм дозволяє використовувати широкі діапазони джерел збудження й отримувати інтенсивну 1,5-мкм люмінесценцію навіть при відносно слабкому прямому поглинанні Er^{3+} . [23, 24]

У несприятливому випадку ті самі дефектні стани, які могли б бути «посередниками», виступають як центри гасіння: енергія матриці або 4f-рівнів Er^{3+} захоплюється дефектом і далі розсіюється у вигляді фононів. Особливо небезпечними з цього погляду є гідроксильні домішки (OH^-) та кисневмісні дефекти, які забезпечують ефективні мультифононні канали розсіювання. Тому технологічно важливо мінімізувати вміст O/H у $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -склах та контролювати атмосферу плавлення і відпалу. [55]

Цей розділ необхідний для пояснення того, чому одна й та сама концентрація іонів Er^{3+} може забезпечувати суттєво різну інтенсивність люмінесценції в різних зразках. Визначальну роль у цьому відіграє не стільки вміст активатора, скільки характер його локального оточення та пов'язана з ним система дефектних станів, які формують канали енергопереносу та релаксації. У перовськітній склокераміці ситуація ускладнюється появою перовськітних нанофаз і інтерфейсних областей між ними та скляною матрицею, де концентруються структурні й хімічні дефекти. Саме ці інтерфейсні області можуть одночасно виступати ефективними донорами енергії для Er^{3+} або центрами безвипромінювальних втрат, що критично впливає на люмінесценцію. Таким чином, без урахування локальної структурної неоднорідності та ролі інтерфейсів коректна інтерпретація люмінесцентних властивостей таких матеріалів неможлива. [7, 8, 17]

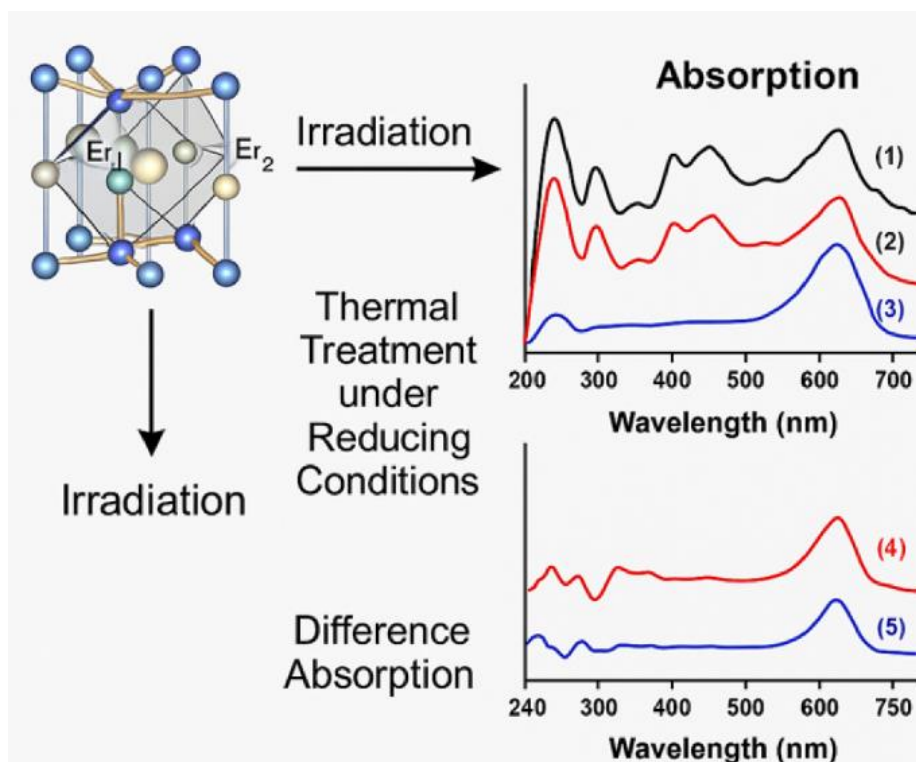


Рис. 2.4. Схематична енергетична діаграма системи «матриця GeS_2 – Ga_2S_3 – дефектні рівні – Er^{3+} », що показує можливі канали енергопереносу та гасіння.

Експериментальні підходи до вивчення люмінесценції GeS_2 – Ga_2S_3

Для повноцінного аналізу люмінесценції в склоподібних сплавах GeS_2 – Ga_2S_3 застосовують поєднання стаціонарних та часових методів. Спектри фотолюмінесценції у видимому та ІЧ-діапазоні дозволяють ідентифікувати положення максимумів, ширину смуг й оцінити відносний внесок матриці та Er^{3+} . Вимірювання залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі збудження дає інформацію про те, які саме стани (міжзонні, дефектні чи 4f-рівні) беруть участь у процесах поглинання.

Часороздільна фотолюмінесценція (TRPL) є ключовим інструментом для розділення швидких (дефектних) і повільних (4f-ербієвих) компонент затухання. Аналіз експоненціальних та мультиекспоненціальних кривих затухання дозволяє оцінити часи життя збуджених станів, ідентифікувати наявність кількох типів центрів випромінювання і кількісно описати конкуренцію між випромінювальними

і безвипромінювальними процесами. У поєднанні з спектра комбінаційного розсіювання світла стекол - та FTIR-спектроскопією, які дають інформацію про локальну структуру, це створює основу для детальної кореляції «структура – дефекти – люмінесценція». [18, 41, 42]

З погляду мети магістерської роботи, саме такі підходи будуть використані (або принаймні орієнтиром) при аналізі люмінесценції в реальних зразках перовскітної склокераміки $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbBr}_3\text{--Er}^{3+}$: спочатку буде охарактеризовано поведінку скляної матриці, а потім – внесок перовскітної фази та іонів Er^{3+} . [7]

2.2. Фотолюмінесцентні властивості перовскітної склокераміки з домішками рідкісноземельних металів

Фотолюмінесценція перовскітної склокераміки з домішками рідкісноземельних іонів є центральним елементом, який визначає доцільність використання таких матеріалів у фотоніці, лазерній техніці та сенсориці. На відміну від окремих колоїдних перовскітних нанокристалів, перовскітна фаза у склокерамічній матриці поєднує високу квантову ефективність випромінювання з підвищеною хімічною й термічною стабільністю. Додавання іонів Er^{3+} та інших RE^{3+} створює багатокомпонентну систему, де одночасно реалізуються видима перовскітна люмінесценція та вузькосмугове 4f-випромінювання в ІЧ-діапазоні. Мета цього підpunkту – узагальнити закономірності фотолюмінесценції в таких склокераміках, показати роль перовскітних нанофаз як сенсibilізаторів для Er^{3+} та окреслити фактори, які визначають енергетичний баланс між радіаційними і безвипромінювальними процесами. Особливу увагу приділено механізмам енергетичного переносу між перовскітною фазою та іонами Er^{3+} , зокрема ролі спектрального перекриття та міжфазних інтерфейсів. Це дозволяє пов'язати спостережувані спектральні характеристики з мікроструктурою матеріалу та умовами його формування. [7, 8, 17, 45]

Фотолюмінесценція перовскітних нанокристалів у склокерамічній матриці

Перовскітні нанокристали типу CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), інкорпоровані в скляну матрицю, зберігають характерну вузьку смугу випромінювання поблизу краю зони поглинання, з максимумом, що визначається хімічним складом та розміром наночастинок (квантове обмеження). Для CsPbBr_3 у більшості робіт, на які ми спираємося, максимум фотолюмінесценції спостерігається в діапазоні $\sim 510\text{--}540$ нм з відносно малою шириною на піввисоті (FWHM порядку 20–40 нм). У склокерамічному стані ця смуга часто дещо уширена через розподіл розмірів нанокристалів і наявність механічних напружень у матриці, але все одно залишається суттєво вужчою, ніж широка дефектна люмінесценція самої скляної фази. [3, 4, 33, 37]

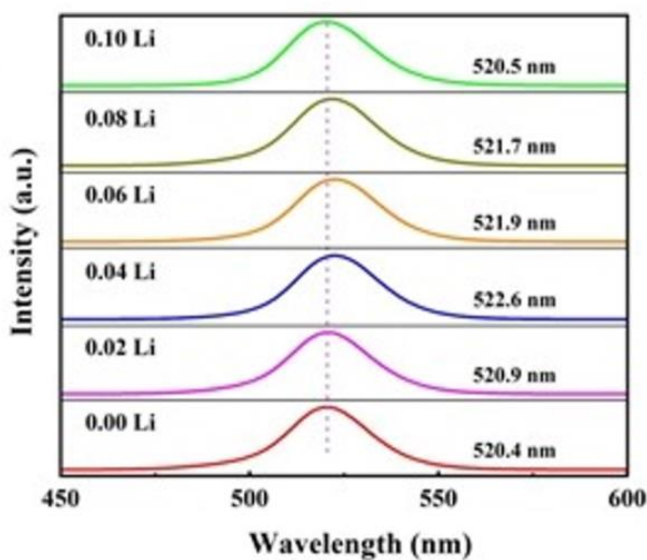


Рис. 2.5. Спектри фотолюмінесценції перовскітної склокераміки на основі CsPbBr_3 у склі (без або з малою концентрацією Er^{3+}): вузька зелена смуга перовскітної фази на фоні слабкої матричної люмінесценції.

З точки зору задачі цієї роботи, перовскітна смуга випромінювання виконує дві ключові функції. По-перше, вона є індикатором якості та цілісності перовскітної фази: зміщення максимуму, поява низькоенергетичних «хвостів» або значне

уширення сигналізують про деградацію, зміну складу (наприклад, часткову заміну галогеніду), збільшення концентрації поверхневих дефектів. По-друге, саме ця смуга задає спектральне вікно, у якому може відбуватися енергетичний перенос на рівні Er^{3+} (якщо є перекриття між емісією перовскіту та смугами поглинання ербію). [33, 45]

Вплив термообробки та кристалізації на інтенсивність і спектр фотолюмінесценції

Режими термічної обробки (температура і тривалість відпалу, швидкість охолодження) контролюють нуклеацію і ріст перовскітних нанокристалів із попередньо аморфної фази. На стадії нуклеації формується велика кількість зародків, тоді як на стадії росту визначається їх кінцевий розмір, форма та просторовий розподіл. З оптичної точки зору це відображається в еволюції спектрів фотолюмінісценції: при збільшенні часу/температури відпалу інтенсивність перовскітної смуги спершу зростає (через збільшення кількості добре сформованих нанокристалів), а потім може зменшуватися внаслідок агломерації, утворення дефектів і побічних фаз. [9, 10, 37]

Аналіз залежності фотолюмінесценції від параметрів термообробки дає змогу підібрати оптимальний режим, за якого перовскітна фаза є достатньо кристалізованою, але ще не деградує і не формує надлишкових центрів гасіння. Зміна температури та тривалості відпалу безпосередньо впливає на розмір нанокристалів, ступінь їх кристалічної впорядкованості та характер поверхневих станів. У цьому контексті це принципово важливо, оскільки ефективний енергетичний перенос на іони Er^{3+} реалізується лише за умови високого квантового виходу перовскітних нанокристалів і низької концентрації поверхневих пасток. За надмірно жорстких режимів термообробки зростає ймовірність деградації перовскітної фази та накопичення дефектів, що призводить до зниження як видимої, так і інфрачервоної люмінесценції. Водночас недостатня термообробка не забезпечує формування ефективних перовскітних донорів енергії. Таким чином,

оптичний моніторинг еволюції фотолюмінісценції за різних режимів відпалу слугує інструментом цілеспрямованої оптимізації як видимої емісії, так і інфрачервоної люмінесценції Er^{3+} , а також дає змогу встановити кореляцію між структурними змінами та оптичними властивостями матеріалу, що є важливим для інтерпретації експериментальних результатів. [7, 8, 17]

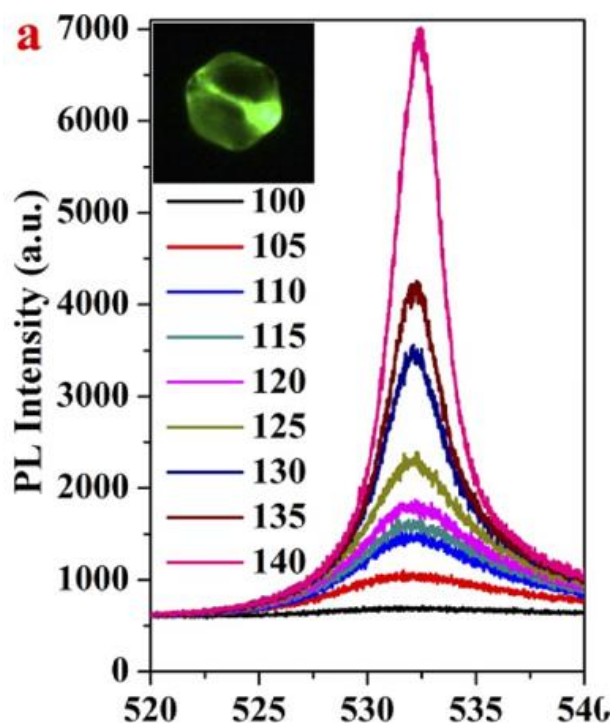


Рис. 2.6. Залежність спектрів перовскітної фотолюмінісценції від температури/часу відпалу (серія зразків зі збільшенням T_{anneal} або t_{anneal}).

Подвійна емісія: видиме перовскітне випромінювання та ІЧ- люмінесценція Er^{3+}

За наявності домішки Er^{3+} фотолюмінесцентна відповідь перовскітної склокераміки стає двокомпонентною. При збудженні в УФ/синій/зелений діапазон спочатку поглинають фотони перовскітні нанокристали CsPbBr_3 , генеруючи екситони або зарядові носії, які частково рекомбінують із випромінюванням у видимій області (зелена фотолюмінісценція), а частково передають енергію іонам Er^{3+} . Останні, у свою чергу, випромінюють в області 1,5 мкм через перехід

$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, а в деяких випадках – і в інших вузьких смугах (наприклад, поблизу 1,0 мкм для $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). [23, 45, 55]

Спектрально це виявляється як накладання відносно вузької перовскітної смуги у видимому та набору вузьких 4f-смуток у ближньому ІЧ (в першу чергу 1,5 мкм). Мотивація такого аналізу очевидна: саме співвідношення між інтенсивностями видимої та ІЧ-емісії дає інформацію про ефективність енергетичного переносу перовскіт $\rightarrow \text{Er}^{3+}$. Якщо перовскітна фотолюмінісценція сильно пригнічується при легуванні Er^{3+} , а ІЧ-смуга різко зростає, це свідчить про ефективний перенос; якщо ж обидві компоненти слабкі – домінують канали гасіння (дефекти, побічні фази, надлишок Er^{3+} тощо). [45, 58]

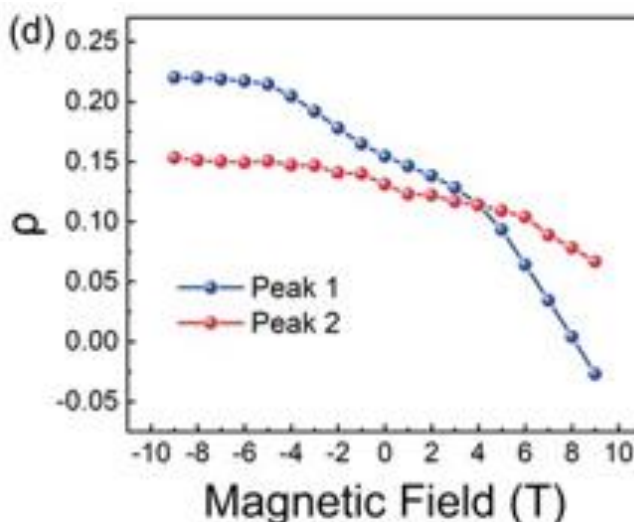


Рис. 2.7. Спільні спектри фотолюмінісценції перовскітної склокераміки з Er^{3+} : видима смуга CsPbBr_3 і вузька смуга 1,5 мкм від $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Механізми енергетичного переносу між перовскітними нанокристалом та Er^{3+}

Для опису фотолюмінісценції у системі «перовскітна нанофаза – Er^{3+} – халькогенідна матриця» принциповим є механізм енергопереносу. Найбільш вірогідно, що в умовах нашої системи реалізується комбінація далекодіючого диполь–дипольного переносу типу Förster та короткодійних обмінних (Dexter-

подібних) процесів у приповерхневій області нанокристала. [45, 46]

Förster-перенос є ефективним, якщо емісія перовскітного донора перекривається з однією із смуг поглинання Er^{3+} (наприклад, з переходами, які ведуть до збудження $^4\text{I}_{11/2}$ або вищих рівнів). Оскільки перовскітні нанокристали CsPbBr_3 мають відносно широку смугу в зеленій області, навіть часткове перекриття забезпечує ненульову константу переносу. Ефективність процесу залежить від радіуса Förster R_0 (який визначається інтегралом перекриття спектрів) та середньої відстані між донором і акцептором; в склокераміці ця відстань задається просторовим розподілом Er^{3+} відносно поверхні перовскітних наночастинок. [45, 46]

Dexter-перенос, навпаки, вимагає безпосереднього перекриття хвильових функцій та є суттєвим лише тоді, коли Er^{3+} локалізований у безпосередній приповерхневій зоні перовскітного нанокристала (або навіть у тонкому інтерфейсному шарі з модифікованим хімічним складом). У цьому випадку енергія може передаватися шляхом обмінної взаємодії, однак за надто сильної взаємодії можливе й підсилення безвипромінювального гасіння (через появу додаткових інтерфейсних пасток). [46, 58]

Мета детального розгляду цих механізмів полягає в обґрунтуванні причин, через які в частині експериментальних робіт спостерігається сильне гасіння перовскітної фотолюмінісценції при появі інтенсивної інфрачервоної люмінесценції Er^{3+} , тоді як в інших системах видима та ІЧ-емісія можуть ефективно співіснувати без взаємного пригнічення. Така різниця у поведінці зумовлена конкуренцією між випромінювальними та безвипромінювальними каналами релаксації, а також ефективністю енергетичного переносу від перовскітних нанокристалів до іонів Er^{3+} . Виходячи з цього, стає очевидним, що в системі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbBr}_3\text{--Er}^{3+}$ необхідно контролювати не лише середню концентрацію Er^{3+} , а й його просторовий розподіл, зокрема ступінь локалізації іонів у скляній матриці або на поверхні перовскітних нанокристалів. Накопичення Er^{3+} в інтерфейсних

областях може призводити до підвищення ймовірності кросрелаксаційних процесів і утворення центрів гасіння видимої люмінесценції. Водночас більш рівномірний розподіл домішки в матриці здатен забезпечити помірний енергоперенос без критичного пригнічення перовскітної фотолюмінісценції. Крім того, суттєву роль відіграють локальне фонове оточення та хімічна природа зв'язків Er^{3+} , які визначають ефективність як випромінювальних переходів у ІЧ-області, так і втрат енергії через безвипромінювальні канали. [45, 58]

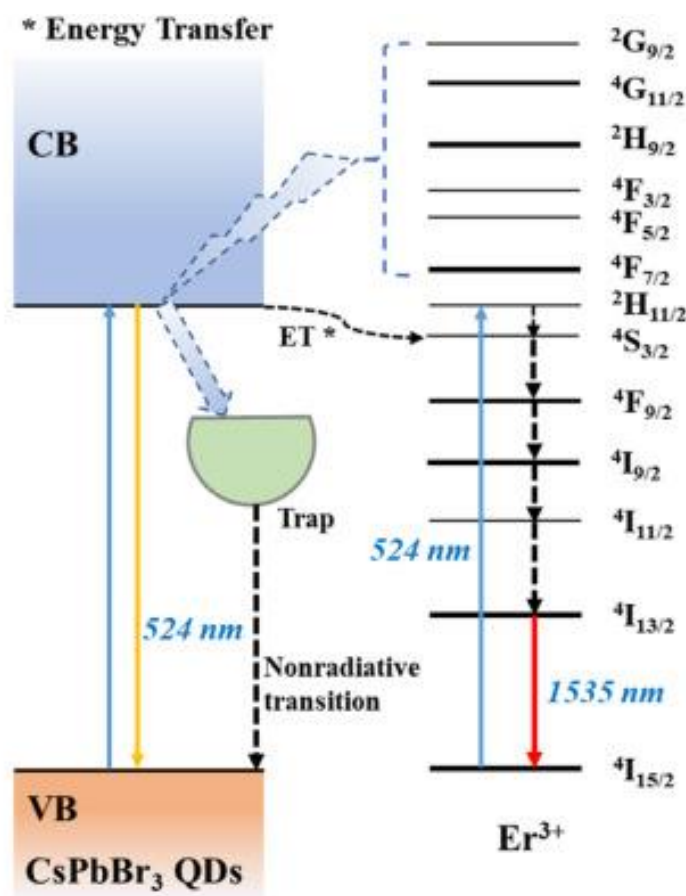


Рис. 2.8. Схематична діаграма енергетичного переносу: перовскітний нанокристал CsPbBr_3 (донор) $\rightarrow$ 4f-рівні Er^{3+} (акцептор), безвипромінювальне гасіння на дефектах.

Концентраційні ефекти та гасіння люмінесценції Er^{3+}

Важливою характеристикою перовскітної склокераміки з домішками

рідкісноземельних металів є залежність інтенсивності ІЧ-люмінесценції від концентрації Er^{3+} . При низьких концентраціях кількість випромінювальних центрів зростає практично лінійно, а міжйонна взаємодія незначна; у цьому режимі квантовий вихід на один іон є максимальним. При подальшому збільшенні $[\text{Er}^{3+}]$ проявляються ефекти концентраційного гасіння: зростає ймовірність міжйонних процесів (крос-релаксації, енергетичного переносу між сусідніми іонами), які переводять енергію у безвипромінювальні канали. [23, 55]

У перовскітній склокераміці до цього додається ще один фактор: взаємодія Er^{3+} із перовскітними нанокристалами й інтерфейсними дефектами. Якщо при високих концентраціях Er^{3+} відбувається його часткова сегрегація до межі розділу «скло – перовскіт», інтерфейсна область перенасичується іонами, зростає ймовірність кластеризації та утворення нерезонансних центрів гасіння. В результаті, при певному пороговому значенні $[\text{Er}^{3+}]$ інтенсивність 1,5-мкм випромінювання перестає зростати, а потім навіть падає, незважаючи на те, що концентрація донорів (перовскітних нанокристалів) залишається сталою. [45, 58]

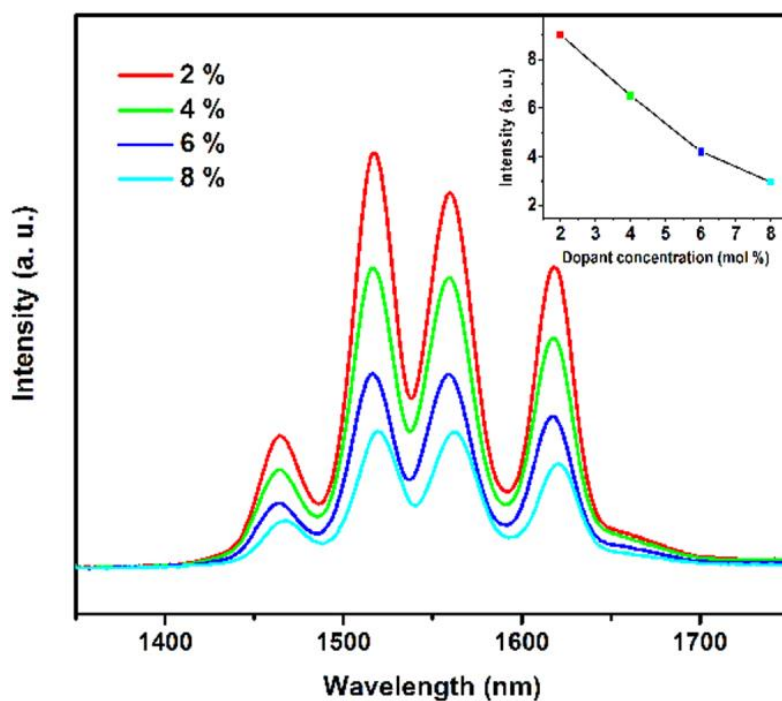


Рис. 2.9. Залежність інтегральної інтенсивності смуги 1,5 мкм від концентрації Er^{3+} у перовскітній склокераміці (крива з максимумом і подальшим спадом).

З нашої точки зору, саме така поведінка повинна бути врахована при плануванні складу зразків: концентрація Er^{3+} має бути достатньою для реєстрації інтенсивної ІЧ-люмінесценції, але нижчою за поріг концентраційного гасіння для конкретної матриці $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ і конкретної конфігурації перовскітних нанофаз. [23]

Кінетика затухання та кореляція зі структурними параметрами

Окрім стаціонарних спектрів, критично важливими є часові характеристики люмінесценції. Для перовскітних нанокристалів у склокераміці часи життя видимої фотолюмінесценції зазвичай знаходяться в діапазоні десятків – сотень наносекунд, тоді як для 4f-випромінювання Er^{3+} у сприятливому оточенні – у діапазоні мілісекунд. При ефективному енергопереносі перовскіт $\rightarrow \text{Er}^{3+}$ час життя перовскітної фотолюмінесценції скорочується (з'являється додатковий канал розрядки) і паралельно зростає ІЧ-інтенсивність, що є характерним «підписом» переносу. [45, 46]

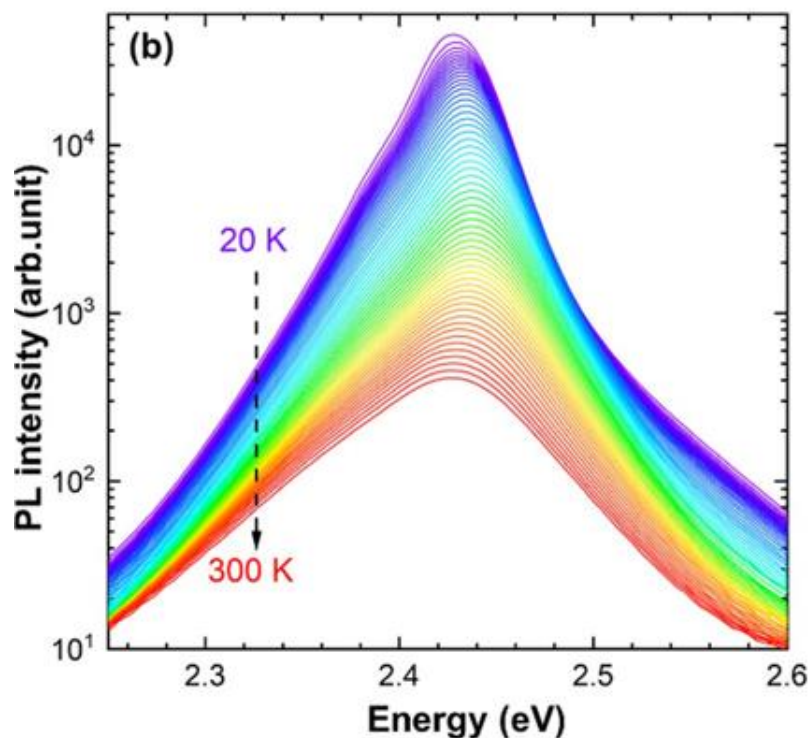


Рис. 2.10. Криві затухання видимої фотолюмінесценції CsPbBr_3 та ІЧ-фотолюмінесценції Er^{3+} у перовскітній склокераміці.

Для цілей цієї роботи важливо, що аналіз кінетики затухання дозволяє відокремити вплив матриці, перовскітних нанофаз та Er^{3+} . Наприклад, якщо часи життя Er^{3+} істотно скорочуються при збільшенні концентрації перовскітної фази або зміні режиму відпалу, це може свідчити про появу інтерфейсних центрів гасіння. Якщо ж часи життя зростають одночасно зі зростанням упорядкування (підтвердженням XRD/TEM), можна зробити висновок про поліпшення локального оточення Er^{3+} та зменшення дефектності. [7, 17]

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Синтез, методика та техніка експериментальних досліджень

У цьому підрозділі подано склади досліджуваних стекол і склокерамік системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{:Er}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), описано послідовність синтезу та термообробки, а також наведено результати структурного аналізу, що підтверджують формування у халькогенідній матриці перовскітних кристалів CsPbX_3 , легованих іонами Er^{3+} . Отримані структурні дані слугують основою для подальшого аналізу оптичних і фотолюмінесцентних властивостей у підрозділі 3.2.

Склади і серії зразків

Об'єктом дослідження є халькогенідні склокераміки на основі системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$, що містять перовскітні кристали CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) та іони Er^{3+} як активатор інфрачервоної люмінесценції. Серія зразків побудована таким чином, щоб можна було окремо простежити вплив типу галогену (Br проти I) та концентрації іонів Er^{3+} на структурні й оптичні характеристики. [29, 30]

Склади досліджуваних базових стекол описуються узагальненою молярною формулою $80 \text{ GeS}_2 - (5 - y) \text{ Ga}_2\text{S}_3 - 15 \text{ CsPbX}_3 - y \text{ Er}_2\text{S}_3$, де $\text{X} = \text{Br}$ або I , а параметр $y = 0; 1; 2; 3$ мол.% визначає концентрацію іонів Er^{3+} у системі. Такий підбір складу забезпечує формування халькогенідної скляної матриці $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ з фіксованим вмістом перовскітного прекурсора CsPbX_3 та контрольованим рівнем рідкісноземельного легування. [29, 31]

Для ідентифікації зразків використано уніфіковану систему позначень. Зразки вихідних стекол позначали префіксом G, тоді як відповідні склокераміки після термообробки — GC. Далі вказувався номінальний вміст Er_2S_3 та тип галогеніду. Зокрема, для Br-вмісної серії застосовували позначення G-0-Br, GC-0-Br, GC-1-Br, ..., GC-3-Br, а для I-вмісної серії — G-0-I, GC-0-I, ..., GC-3-I. Така

нотація однозначно відображає як хімічний склад, так і структурний стан матеріалу (аморфне скло або склокераміка) та дозволяє коректно порівнювати результати структурних і люмінесцентних досліджень.

Таблиця 3.1. Склади досліджених скел та склокерамік системи

$\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{:Er}^{3+}$

Glass composition 80 mol.% GeS_2 – 5-y mol.% Ga_2S_3 – 15 mol.% CsPbX_3				
X = Br	y = 0 mol. % Er_2S_3	y = 1 mol. % Er_2S_3	y = 2 mol. % Er_2S_3	y = 3 mol. % Er_2S_3
	G-0-Br; GC-0-Br $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_{10}\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbBr}_3$	GC-1-Br $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_8\text{Er}_2\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbBr}_3$	GC-2-Br $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_6\text{Er}_4\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbBr}_3$	GC-3-Br $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_4\text{Er}_6\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbBr}_3$
X = I	y = 0 mol. % Er_2S_3	y = 1 mol. % Er_2S_3	y = 2 mol. % Er_2S_3	y = 3 mol. % Er_2S_3
	G-0-I; GC-0-I $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_{10}\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbI}_3$	GC-1-I $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_8\text{Er}_2\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbI}_3$	GC-2-I $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_6\text{Er}_4\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbI}_3$	GC-3-I $\text{Ge}_{80}\text{Ga}_4\text{Er}_6\text{S}_{175}\text{--}15\text{CsPbI}_3$

Синтез скел і склокераміки

Синтез стекол системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3\text{:Er}^{3+}$ здійснювали методом плавлення шихти у запаяних кварцових ампулах. Як вихідні реагенти використовували високочисті елементи Ge, Ga, Er (чистота 99.9–99.999%), солі CsBr або CsI та PbBr_2 / PbI_2 , а також сірку, попередньо очищену вакуумною дистиляцією. Порошкоподібні компоненти ретельно зважували згідно зі стехіометрією, змішували і завантажували у кварцові ампули, які потім відкачували до тиску порядку ~ 0.1 Па. Такий режим вакуумування дозволяє мінімізувати окиснення та забруднення розплаву, а також знизити втрати летких компонентів (Br, I, S) під час нагрівання.

Плавлення проводили у шахтній печі з програмованим профілем нагріву:

температура піднімалася до ~ 1230 К зі швидкістю 10 К/год, після чого розплав витримували протягом близько 8 годин для повної гомогенізації. Після завершення плавлення ампули швидко загартовували в охолоджену насичену водну розчині солі (льодяна соляна ванна), що забезпечувало фіксацію аморфного стану без спонтанної кристалізації. Отримані скляні злитки відпалювали поблизу температури скляного переходу для зняття внутрішніх напружень і розрізали на зразки для подальшої термообробки та вимірювань. [29, 31]

Склокерамічні зразки отримували шляхом додаткової термообробки стекол при температурах, спеціально підібраних на основі диференційно-термічного аналізу (див. п. 3.1.3), що забезпечувало контрольовану нуклеацію та ріст перовськітних нанокристалітів CsPbX_3 у халькогенідній матриці. [10, 11, 12]

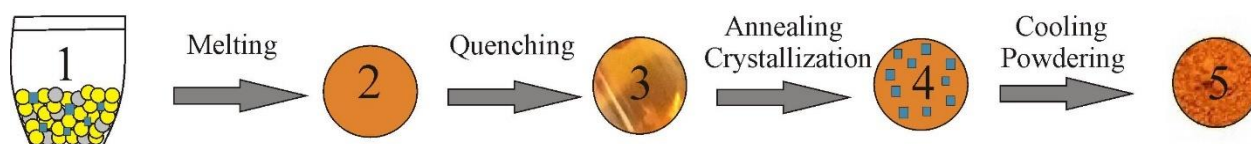


Рисунок 3.1 – Схематичний маршрут синтезу перовськітної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ з кристалами CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) прекурсор CsPbX_3 + скло $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3 \rightarrow$ розплав $\rightarrow$ прозоре скло $\rightarrow$ склокераміка $\rightarrow$ подрібнена склокераміка).

Визначення температурного режиму кристалізації

Для вибору оптимальних умов кристалізації перовськітної фази у скляній матриці проводили диференційно-термічний аналіз (DTA) вихідних стекол. Як репрезентативний приклад досліджено зразок скла G-0-Br у програмованій печі типу «Thermodent» зі швидкістю нагріву 10 К/хв. Отримана DTA-крива демонструє послідовно температуру скляного переходу T_g , початок кристалізації T_x та температуру плавлення T_m , що дозволяє задати робочий інтервал для термообробки.

За результатами DTA для скла G-0-Br встановлено значення $T_g \approx 680$ К, $T_x \approx 748$ К та $T_m \approx 965$ К, що добре узгоджується з літературними даними для

споріднених $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ -складів. Виходячи з цих значень, температури термообробки обирали так, щоб вони знаходилися вище T_g , але суттєво нижче T_x , забезпечуючи розвиток контрольованої кристалізації без руйнування скляної матриці. [29, 30]

Для Br-вмісних зразків здійснювали відпал при 700 K протягом 10 годин, тоді як для I-вмісних складів, з огляду на їх нижчу термічну стабільність, застосовували температуру 570 K з такою ж тривалістю ізотермічної витримки. Після термообробки зразки охолоджували на повітрі до кімнатної температури, отримуючи серію склокерамік GC-X.

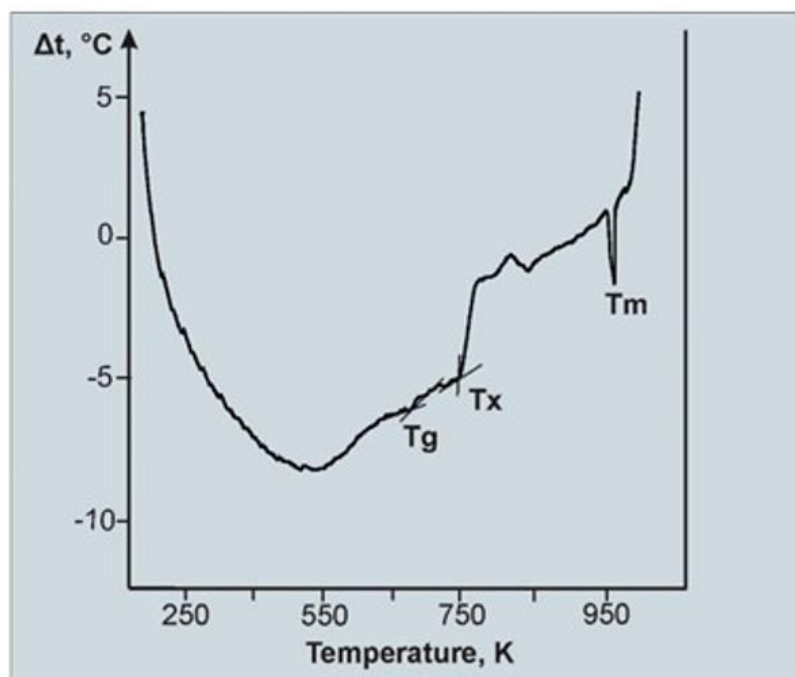


Рис. 3.2. DTA- крива зразка скла G- 0- Br із позначеними
Температурами T_g , T_x та T_m

Рентгеноструктурний аналіз

Фазовий склад і ступінь кристалічності досліджуваних матеріалів оцінювали методами рентгенівської дифрактометрії. Для вихідних стекел G-0-Br та G-0-I рентгенограми характеризуються лише широким аморфним максимумом у діапазоні малих кутів, що відображає характерну для склоподібного стану

відсутність далекого порядку в атомному розташуванні.

Після термообробки й перетворення на склокераміку (зразки типу GC-0-Br, GC-1-Br, ..., GC-3-Br та GC-0-I, GC-1-I, ..., GC-3-I) дифракційні картини істотно змінюються: на фоні зменшеного аморфного гало з'являється набір вузьких інтенсивних піків, які добре узгоджуються з рефлексами орторомбічних перовськітних фаз CsPbBr_3 та CsPbI_3 (просторова група Pnma). Положення та відносні інтенсивності піків відповідають параметрам ґратки, близьким до літературних значень, що підтверджує утворення саме перовськітних нанокристалів у скляній матриці. [33, 36]

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз однозначно свідчить, що обрані режими термообробки приводять до формування склокераміки типу «аморфне GeS_2 – Ga_2S_3 -скло + дисперговані перовськітні кристали CsPbX_3 », а не до випадкової кристалізації довільних сульфідних або галогенідних фаз.

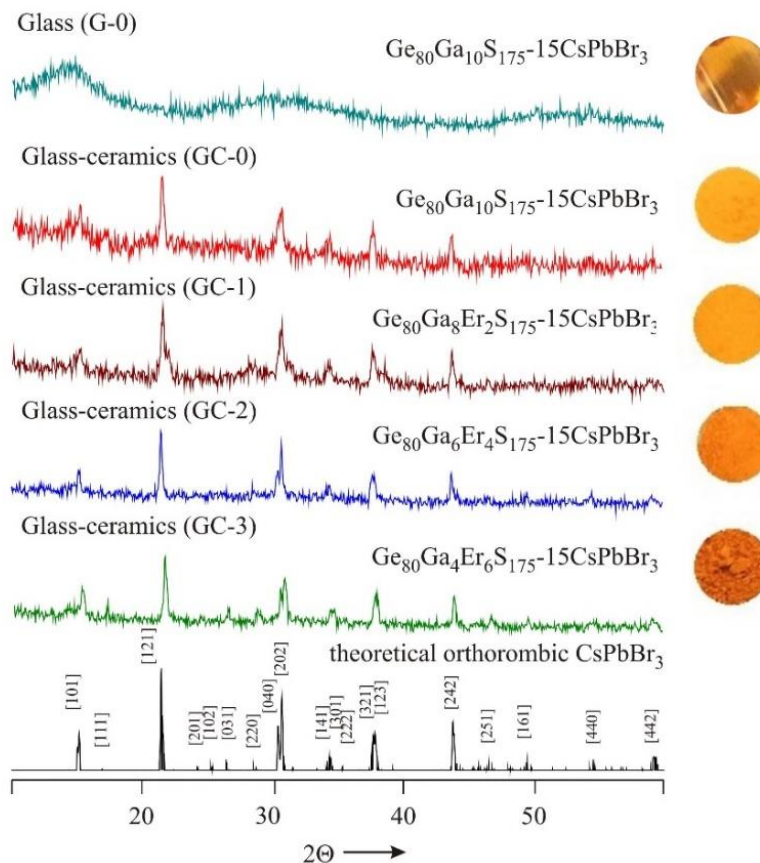


Рис. 3.3. Рентгенограми Br-вмісних скел і склокераміки

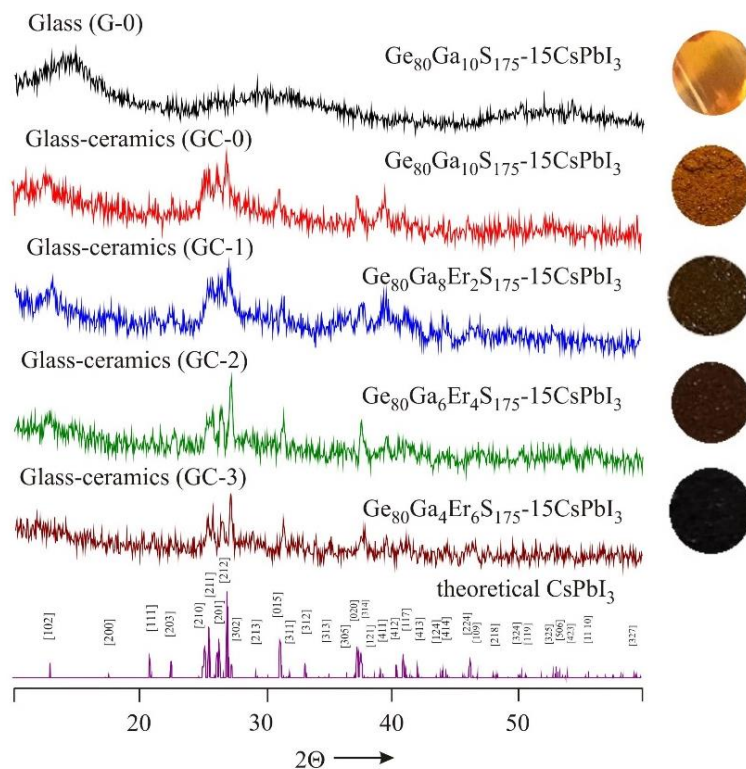


Рис. 3.4. Рентгенограми І-вмісних скел і склокераміки

Мікроструктура за SEM/EDX

Мікроструктуру склокерамічних зразків та просторовий розподіл елементів вивчали методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з енергодисперсійним рентгенівським аналізом (EDX). Дослідження проводили на свіжому зламі зразків, що дозволяє безпосередньо спостерігати контраст між аморфною матрицею та кристалічними включеннями. [38]

SEM-зображення Br-вмісної склокераміки GC-0-Br показують на тлі однорідної халькогенідної матриці наявність диспергованих включень CsPbBr_3 розміром від ~ 100 нм до 1 мкм, рівномірно розподілених по об'єму. Для зразків із підвищеним вмістом Er^{3+} (наприклад, GC-1-Br та далі) спостерігається зростання характерного розміру кристалів до 2–10 мкм, що пов'язують із підвищеною стабільністю Er-легованої перовськітної фази та модифікацією умов нуклеації і росту.

Карти розподілу елементів для зразка GC-2-Br демонструють, що сигнали Cs, Pb і Br локалізовані в одних і тих самих ділянках, які відповідають світлішим областям на SEM-зображеннях, тоді як матриця збагачена Ge, Ga та S. Це підтверджує, що кристалічні домени дійсно є перовськітними кристалами CsPbBr_3 , вбудованими в халькогенідне скло.

Для I-вмісної склокераміки GC-0-I SEM-дослідження виявляють включення розміром ~ 100 нм – 1 мкм, а спектри EDAX чітко містять лінії Cs, Pb та I у відповідних кристалічних ділянках, що узгоджується з формуванням фази CsPbI_3 .

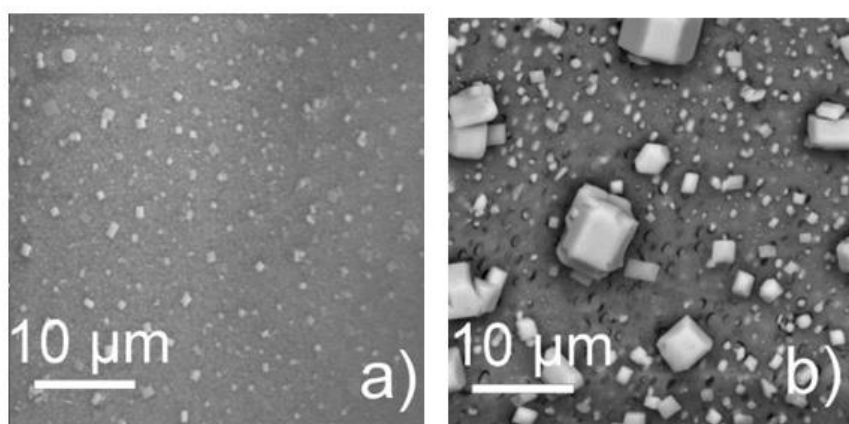


Рис. 3.5. SEM-зображення Br-вмісних склокерамік GC-0-Br та GC-1-Br

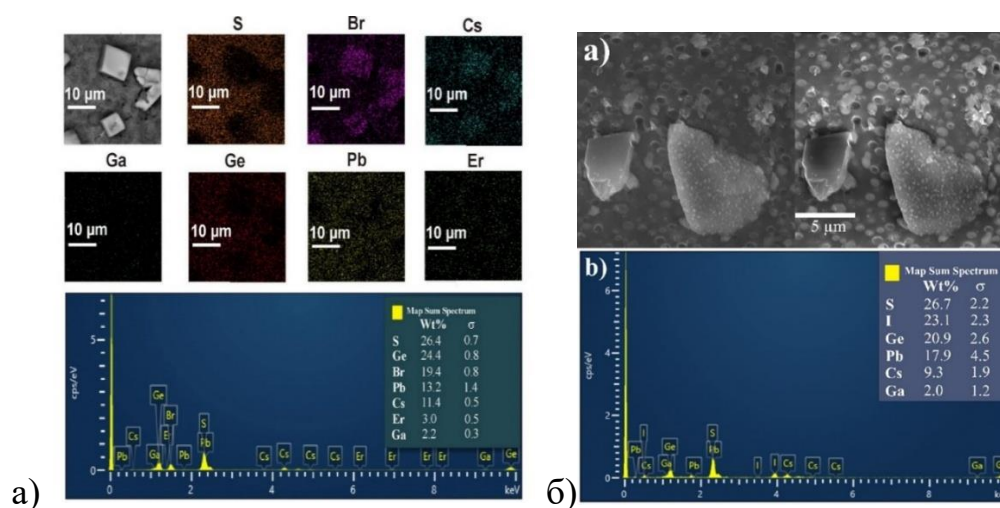


Рис. 3.6. SEM-зображення та EDX-аналіз склокерамік на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3$: (а) карти елементного розподілу для Br-вмісної склокераміки GC-2-Br, що

демонструють однорідний розподіл компонентів і локалізацію перовскітної фази CsPbBr_3 ; (б) SEM-зображення та EDX-спектр I-вмісної склокераміки GC-0-I з підтвердженням складу та наявності перовскітних включень CsPbI_3 .

Перевірка хімічного складу

Для контролю збереження номінального хімічного складу й оцінки можливих втрат летких компонентів (Br, I, S) при синтезі застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF) у поєднанні з даними EDAX. Зокрема, для репрезентативних склокерамічних зразків GC-0-Br та GC-0-I було визначено атомні частки основних елементів (Ge, S, Ga, Cs, Pb, Br/I) та порівняно їх із розрахованими за шихтою значеннями. [39]

Отримані результати XRF показують хорошу відповідність між виміряними й розрахованими концентраціями, причому відхилення не перевищують типових похибок методу. Це означає, що при вибраних умовах плавлення та термообробки істотних втрат галогенів та лужних/свинцевих компонентів не відбувається, а зміни структурних та оптичних властивостей можна інтерпретувати в першу чергу через фазові перетворення та легування Er^{3+} , а не через деградацію складу.

Таблиця 3.2. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу складу склокерамік GC-0-Br та GC-0-I

At. number	Element	Series of radiation	Intensity	Measured concentration, at.% (calculated concentration, at.%)
32	Ge	K	5070273	$28.58 \pm 0.04\%$ (27.90)
16	S	K	595526	$27.10 \pm 0.07\%$ (26.96)
35	Br	K	2437049	$17.60 \pm 0.03\%$ (17.27)
82	Pb	L	1597753	$14.43 \pm 0.03\%$ (14.93)
55	Cs	L	31710	$8.96 \pm 0.11\%$ (9.57)
31	Ga	K	519419	$3.33 \pm 0.01\%$ (3.35)

Atomic number	Element	Series of radiation	Intensity	Measured concentration (weighed concentration)
32	Ge	K	5989029	$28,2973 \pm 0,0571\%$ (25,33)
16	S	K	839297	$21,4592 \pm 0,0628\%$ (24,48)
53	I	L	74813	$21,1287 \pm 0,1756\%$ (24,91)
82	Pb	L	2268965	$15,0099 \pm 0,0360\%$ (13,6)
55	Cs	L	61142	$10,8407 \pm 0,2250\%$ (8,7)
31	Ga	K	595899	$3,2642 \pm 0,0129\%$ (3,04)

3.2. Фотолюмінесценція халькогенідної склокераміки на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbX}_3$, легованої іонами Er^{3+}

У цьому підпункті аналізується фотолюмінесценція халькогенідної склокераміки на основі системи $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ з перовськітними нанокристаллами CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), легованої іонами Er^{3+} . На основі структурної характеристики, поданої у п. 3.1, тут простежується взаємозв'язок між оптичним поглинанням, власною люмінесценцією перовськітної фази та інфрачервоною емісією Er^{3+} , а також обговорюється роль галогену та концентрації домішки в ефективності енергетичного переносу. [3, 4, 33]

Оптичне поглинання перовськітної фази

Для інтерпретації люмінесцентних властивостей спочатку аналізували спектри поглинання кристалів CsPbBr_3 та CsPbI_3 в нелегованому та Er -легованому стані. Спектри показують характерні міжзонні переходи з крутим краєм поглинання та добре вираженими екситонними особливостями в околі фундаментального краю. Для бромвмісних зразків край поглинання відповідає ширшій забороненій зоні, тоді як для йодовмісних кристалів він зсунутий у бік довших хвиль, що узгоджується з меншим енергетичним розривом та більш «червоним» випромінюванням. [3, 4, 36]

Введення Er^{3+} призводить до помітної модифікації спектрів: збільшується коефіцієнт поглинання в області краю, а в ближньому ІЧ-діапазоні з'являються

слабкі смуги внутрішньо-4f-переходів Er^{3+} (зокрема поблизу 0,98 та 1,5 мкм). Це означає, що Er^{3+} не лише впроваджується у перовськітну підґратку, але й створює додаткові центри поглинання, через які може запускатися ГЧ-люмінесценція. Для CsPbI_3 зміна краю поглинання при легуванні більш виражена, що свідчить про сильніший вплив домішки на електронну структуру йодовмісної фази в досліджуваних зразках. [33, 36]

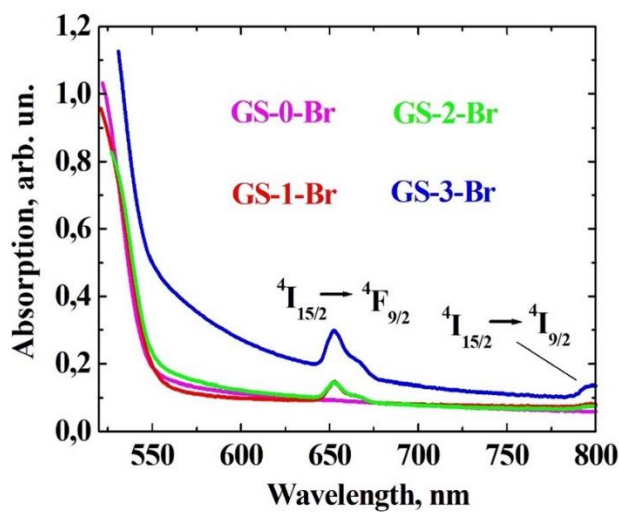


Рис. 3.8. Спектри поглинання нелегованих та Er-легованих кристалів CsPbBr_3 .

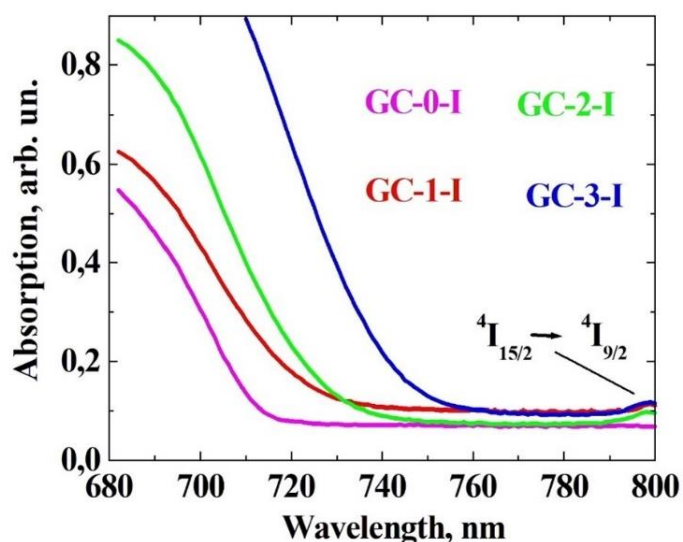


Рис. 3.9. Спектри оптичного поглинання нелегованих та Er-легованих склокерамічних зразків на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbI}_3$ з різним вмістом іонів Er^{3+} .

Фотолюмінесценція нелегованих перовськітів у склокераміці

Для зразка склокераміки без ербію (GC-0-Br) побудовано тривимірну карту збудження-випромінювання, яка демонструє інтенсивну зелену люмінесценцію перовськітної фази у діапазоні $\sim 500\text{--}550$ нм при збудженні в синьо-фіолетовій області (близько $450\text{--}470$ нм). Такий спектральний портрет відповідає екситонній емісії нанокристалів CsPbBr_3 і підтверджує, що в скляній матриці сформувалися добре люмінесціюючі перовськітні домени. [3, 37]

У видимому діапазоні стаціонарні спектри фотолюмінесценції Br-вмісних склокерамік демонструють домінуючу вузьку смугу в зеленій області, що асоціюється з екситонними рекомбінаціями в CsPbBr_3 , а також широкішу смугу в червоній області ($\sim 650\text{--}700$ нм) у зразках, легованих Er^{3+} . Поява цієї додаткової смуги свідчить про участь внутрішньо-4f-переходів Er^{3+} у видимій емісії та про існування каналів енергетичного переносу від перовськіту до іонів рідкісноземельного елемента. Порівняння інтенсивності та положення максимумів для GC-0-Br і GC-1-Br показує, що легування помітно «розширює» спектральну відповідь матеріалу, додаючи до зеленої перовськітної компоненти червоно-зсунутий вклад від Er^{3+} . [9, 45]

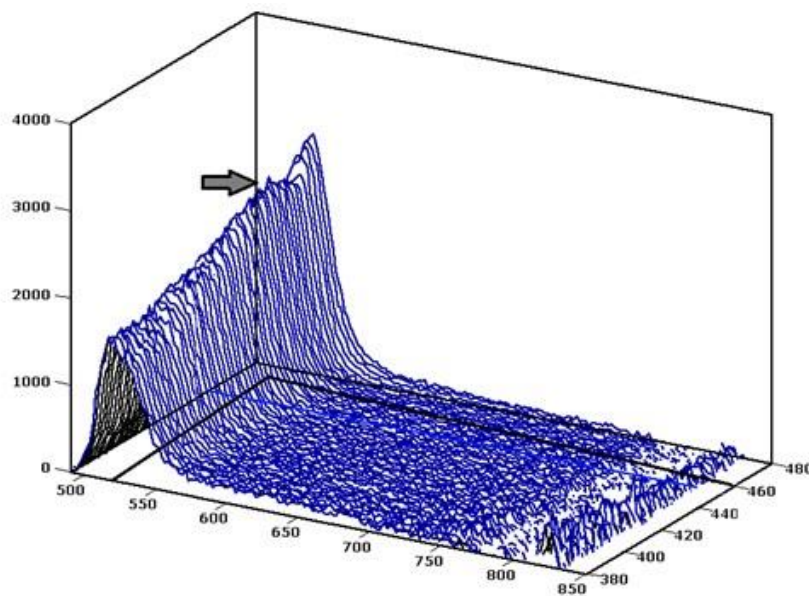


Рис. 3.10. 3D-карта збудження–випромінювання для склокераміки GC-0-Br.

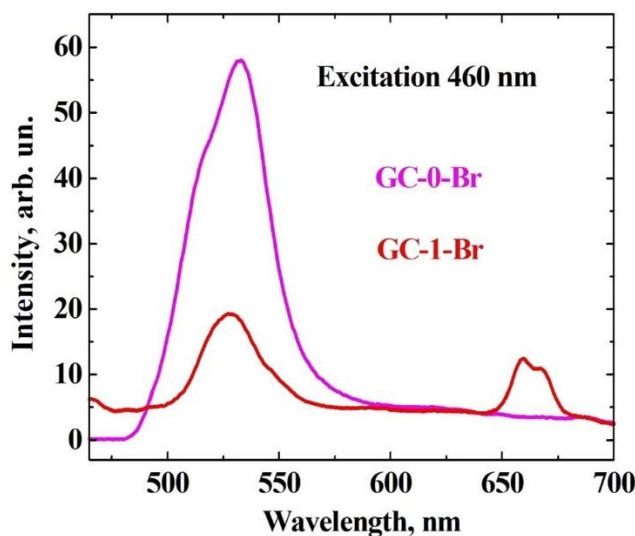


Рис. 3.11. Спектри фотолюмінесценції у видимому діапазоні для Br-вмісних склокерамік.

Збуджувальні спектри та процеси передачі енергії у Br-вмісній склокераміці

Щоб з'ясувати роль перовскітної фази у збудженні Er^{3+} , були виміряні спектри збудження Br-вмісних склокерамік при спостереженні емісії в ІЧ-діапазоні ($\lambda_{\text{em}} \approx 805 \text{ nm}$). У збуджувальних спектрах одночасно проявляються:

широка смуга в області краю поглинання перовскітних нанокристалів (синьо-зелена область),

набори вузьких ліній, характерних для внутрішньо-4f-переходів Er^{3+} (наприклад, переходи з основного рівня $^4I_{15/2}$ на вищі стани $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ тощо).

Спільна присутність цих компонент означає, що інфрачервона люмінесценція Er^{3+} може збуджуватися двома каналами: прямим поглинанням світла самим Er^{3+} та непрямим шляхом через екситонні стани перовскіту, з яких відбувається енергетичний перенос на 4f-рівні іонів. Такий двоканальний механізм критично важливий для ефективної «сенситизації» ІЧ-випромінювання в композитах типу «перовскіт + рідкісноземельна домішка». [10, 45, 58]

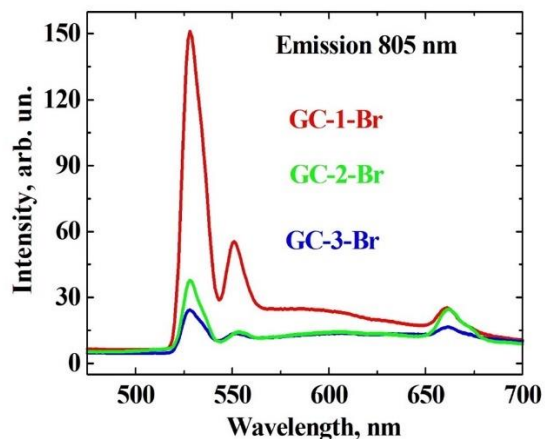


Рис. 3.12. Спектри збудження Br-вмісних склокерамік (Er^{3+} -емісія).

Інфрачервона люмінесценція Er^{3+} у Br-вмісних склокераміках

Подальший аналіз фотолюмінесценції у Br-вмісній серії зосереджено на ІЧ-діапазоні, де спостерігаються основні робочі переходи Er^{3+} . У спектрах в області 750–1050 нм реєструється смуга поблизу 800–830 нм, яку пов’язують з переходом $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. У діапазоні 1450–2000 нм домінує широка смуга з максимумом близько 1,5–1,6 мкм (перехід $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), яка є ключовою для телекомунікаційних застосувань ($\approx 1,53$ мкм). [9, 46]

Зі збільшенням концентрації Er^{3+} від 0 до 2 мол.% інтенсивність ІЧ-емісії помітно зростає, що пов’язано як із збільшенням кількості оптично активних центрів, так і з ефективним перенесенням енергії від перовскітної матриці. При подальшому підвищенні вмісту Er^{3+} до 3 мол.% спостерігається насичення або навіть зниження інтенсивності, що можна інтерпретувати як початок концентраційного гасіння, зумовленого міжіонним перенесенням енергії між сусідніми іонами Er^{3+} з наступною безвипромінювальною релаксацією. Така поведінка свідчить про зростання ролі кросрелаксаційних процесів і кластеризації домішки при високих концентраціях. Таким чином, у Br-вмісних склокераміках формується оптимальне «вікно» концентрацій, у межах якого досягається компроміс між високою інтенсивністю ІЧ-випромінювання та помірними втратами енергії на гасіння. Це

підкреслює необхідність тонкого контролю легування Er^{3+} для реалізації матеріалів із максимальною ефективністю інфрачервоної люмінесценції. [46, 58]

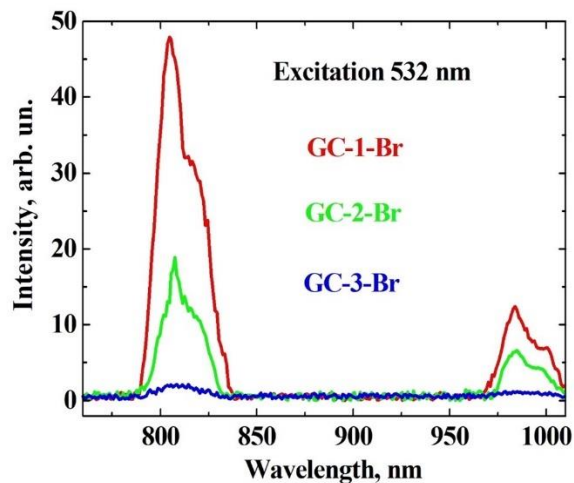


Рис. 3.13. Спектри фотолюмінесценції Er^{3+} у Br-вмісних склокераміках у діапазоні 750–1050 нм.

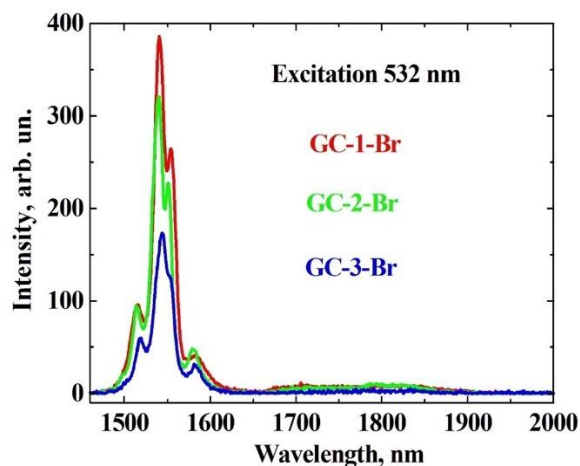


Рис. 3.14. Спектри фотолюмінесценції Er^{3+} у Br-вмісних склокераміках у діапазоні 1450–2000 нм.

Спектри збудження та люмінесценції I-вмісних склокерамік

Для порівняння досліджено фотолюмінесценцію I-вмісних склокерамік $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--CsPbI}_3\text{:Er}^{3+}$. Спектр збудження нелегованої склокераміки GC-0-I при спостереженні видимої емісії показує широку смугу, пов'язану з екситонним

поглинанням CsPbI_3 , яка зсунута в довгохвильову область порівняно з CsPbBr_3 через меншу ширину забороненої зони. Це означає, що йодовмісна перовськітна фаза потенційно краще узгоджується з червоним та ближнім ІЧ-діапазоном збудження. [4, 36]

У спектрах випромінювання І-вмісних зразків при збудженні в області перовськітного поглинання видно комбінацію видимої компоненти (перовськітна фотолюмінесценція) та смуг Er^{3+} , однак перерозподіл інтенсивності між ними відрізняється від Вг-серії. Це пов'язано з іншою енергетичною «геометрією» між екситонними станами CsPbI_3 та 4f-рівнями Er^{3+} і з особливостями локального оточення домішкових іонів у йодовмісній фазі. [33, 58]

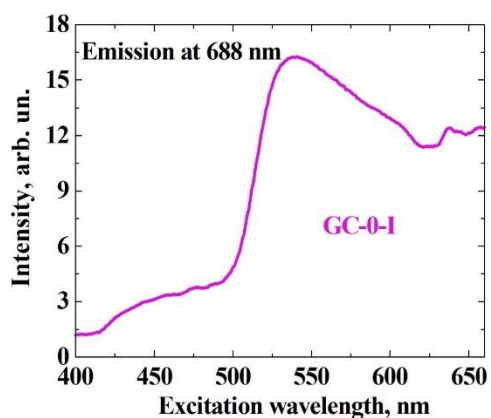


Рис. 3.15. Спектр збудження І-вмісної склокераміки GC-0-I.

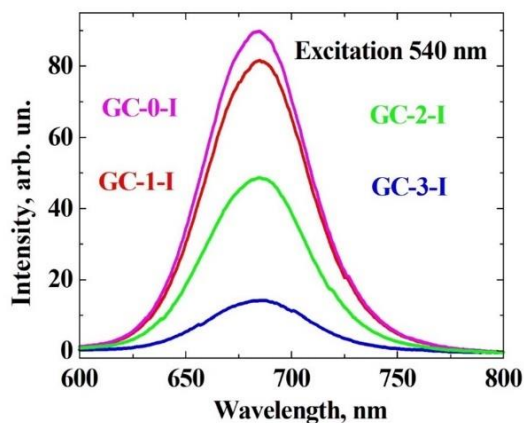


Рис. 3.16. Спектри фотолюмінесценції видимого діапазону І-вмісних склокерамік

Розділення каналів збудження (980 нм) та роль перовськіту в І-вмісних зразках

Щоб розділити внесок перовськітної фази і безпосереднього збудження Er^{3+} , було проведено вимірювання фотолюмінесценції І-вмісних склокерамік при збудженні на довжині хвилі 980 нм, де поглинають, головним чином, іони Er^{3+} (перехід $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), тоді як перовськітні нанокристали практично прозорі. У цих умовах у видимому діапазоні (600–720 нм) перовськітна екситонна смуга практично зникає, натомість з'являється характерна червона емісія Er^{3+} . В ІЧ-області (близько 1,5 мкм) зберігається інтенсивна смуга $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, що демонструє ефективне безпосереднє збудження домішки. [9, 46]

Порівняння спектрів при збудженні через перовськітну фазу (короткохвильова область) та при 980 нм показує, що у І-вмісних склокераміках енергетичний перенос «перовскіт $\rightarrow \text{Er}^{3+}$ » відіграє меншу роль, ніж у Br-серії. В І-фазі збудження Er^{3+} значною мірою відбувається за рахунок прямого поглинання 4f-рівнями, тоді як перовськітна матриця виконує роль, скоріше, прозорого хвилеводу та стабілізатора кристалічної фази, ніж активного сенситайзера. Це узгоджується зі слабшим спектральним перекриттям між випромінюванням CsPbI_3 та смугами поглинання Er^{3+} . У результаті непряме збудження через перовськітну фазу є обмеженим і не визначає загальну інтенсивність ІЧ-емісії. [33, 58]

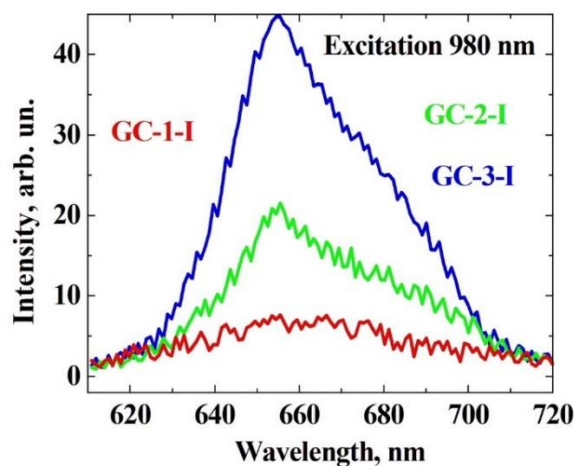


Рис. 3.17. Спектри фотолюмінесценції йодовмісних склокерамік у видимій та інфрачервоній області спектра.

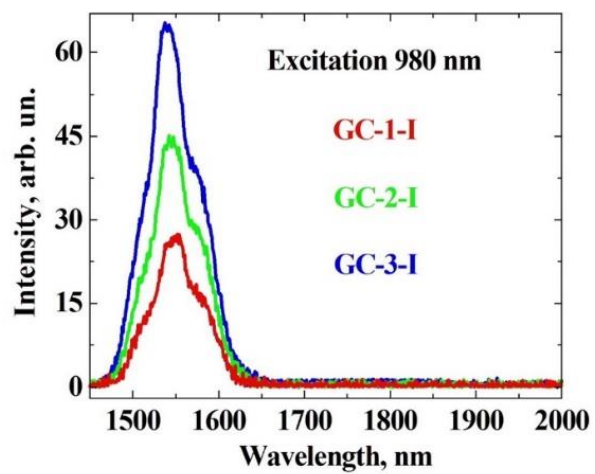


Рис. 3.18. Спектри фотолумінесценції йодовмісних склокерамік у видимій області спектра.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що поєднання сульфідного скла на основі $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ з перовськітними кристалами CsPbX_3 та іонами Er^{3+} створює багатофункціональне оптично активне середовище, яке може бути використане в сучасних фотонних пристроях.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що вихідні скла є аморфними, в яких після відпалу спостерігається поява дифракційних піків, які однозначно ідентифікуються як орторомбічна фаза CsPbBr_3 або CsPbI_3 , що підтвердило формування перовськітної склокераміки.

Мікроструктурний аналіз за допомогою SEM та EDX показав, що у Br-вмісних склокераміках формуються ансамблі перовськітних кристалів CsPbBr_3 розміром від сотень нанометрів до кількох мікрометрів, рівномірно розподілені в об'ємі скла. Зі збільшенням концентрації Er^{3+} спостерігається укрупнення кристалів і зміна їх морфології, що свідчить про стабілізуючий вплив рідкісноземельних іонів на перовськітну фазу.

Дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції у видимому та інфрачервоному діапазонах показало, що кристалізація $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPbI}_3$ призводить до формування інтенсивних вузьких смуг фотолюмінесценції, пов'язаних з екситонною емісією перовськітної фази. Введення іонів Er^{3+} забезпечує появу характерних смуг ІЧ-люмінесценції в області близько 1,5 мкм. Встановлено наявність оптимального інтервалу концентрацій Er^{3+} , у якому інтенсивність ІЧ-люмінесценції максимальна; подальше збільшення концентрації призводить до концентраційного гасіння через підсилення нелюмінесцентних каналів релаксації.

Порівняння Br- та I-вмісних склокерамік продемонструвало, що варіювання типу галогену дозволяє керувати положенням смуг поглинання та видимої фотолюмінесценції перовськітів. Br-вмісні системи характеризуються більш високочастотним випромінюванням у порівнянні з I-вмісними.

Халькогенідна перовскітна склокераміка $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsPbX}_3 : \text{Er}^{3+}$ є

перспективним функціональним матеріалом. Стабільність і технологічність сульфідного скла поєднується з інтенсивною люмінесценцією видимого діапазону перовськітних кристалів та вузькосмуговим інфрачервоним випромінюванням іонів Er^{3+}

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, No. 17. P. 6050–6051.
2. Sutherland B. R., Sargent E. H. Perovskite photonic sources // *Nature Photonics*. 2016. Vol. 10. P. 295–302.
3. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3): novel optoelectronic materials // *Nano Letters*. 2015. Vol. 15. P. 3692–3696.
4. Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science*. 2017. Vol. 358. P. 745–750.
5. Wang Y., Li X., Song J. et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: synthesis, surface engineering, and applications // *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119. P. 12714–12775.
6. Zhang Q., Yin Y. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges // *ACS Materials Letters*. 2019. Vol. 1. P. 433–444.
7. Ivashchenko O., Halyan V., Kevshyn A. et al. Perovskite CsPbBr_3 nanocrystals embedded in chalcogenide glass-ceramics // *Optical Materials*. 2021. Vol. 118. 111220.
8. Ivashchenko O., Halyan V., Novosad O. Luminescent properties of CsPbX_3 -based glass-ceramics // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 243. 118640.
9. Zheng Y., Zhou Y., Zhang Q. et al. Optical properties of CsPbBr_3 nanocrystals embedded in glass matrix // *Materials*. 2022. Vol. 15, No. 1. 678.
10. Fu Q., Zhang X., Xu J. et al. CsPbBr_3 perovskite nanocrystals embedded in glass: enhanced stability and photoluminescence // *Optical Materials Express*. 2019. Vol. 9. P. 2908–2918.
11. Yang Z., Xu J., Song J. et al. In situ crystallization of CsPbBr_3 perovskite

- nanocrystals in glass // Optics Express. 2017. Vol. 25. P. 24428–24436.
12. Wang X., Liu Y., Zhang Y. et al. Glass-embedded perovskite nanocrystals for photonic applications // Optics Express. 2018. Vol. 26. P. 15324–15334.
 13. Long N., Lin C., Chen F. et al. Nanocrystallization of lead-free $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ perovskites in chalcogenide glass // Journal of the American Ceramic Society. 2021. Vol. 104. P. 1–10.
 14. Wei Q., Li L., Liu J. Enhanced magneto-optical sensitivity in CsPbBr_3 perovskites via Cr^{3+} doping // Optics Express. 2025. Vol. 33, No. 21. P. 45462–45475.
 15. Zhang Y., Wang Z., Xu J. Nonlinear optical properties of CsPbBr_3 glass-ceramics // Optics Express. 2022. Vol. 30. P. 28647–28658.
 16. Li X., Wang Y., Zhang Q. Two-photon absorption in perovskite glass-ceramics // Optics Express. 2023. Vol. 31. P. 301–312.
 17. Halyan V., Ivashchenko O., Kevshyn A. Chalcogenide glass-ceramics with perovskite nanophases // Functional Materials. 2020. Vol. 27. P. 487–495.
 18. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 295. P. 1–45.
 19. Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide ions // Journal of Chemical Physics. 1968. Vol. 49. P. 4424–4442.
 20. Weber M. J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in glasses // Physical Review. 1967. Vol. 157. P. 262–272.
 21. Riseberg L. A., Moos H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals // Physical Review. 1968. Vol. 174. P. 429–438.
 22. Payne S. A., Chase L. L., Smith L. K. Infrared cross-section measurements for Er^{3+} // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1992. Vol. 28. P. 2619–2630.
 23. Tanabe S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. Vol. 259. P. 1–9.
 24. Heo J., Miniscalco W. J. Spectroscopic properties of Er^{3+} in chalcogenide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. Vol. 182. P. 194–200.

25. Adam J. L., Zhang X. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2014. 720 p.
26. Zakery A., Elliott S. R. Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses. Springer, 2007. 312 p.
27. Tauc J. Optical properties of amorphous semiconductors // Optical Properties of Solids. Academic Press, 1966. P. 37–55.
28. Elliott S. R. Physics of Amorphous Materials. Longman Scientific, 1990. 450 p.
29. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology. Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p.
30. Greaves G. N., Sen S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids // Advances in Physics. 2007. Vol. 56. P. 1–166.
31. Doremus R. H. Glass Science. Wiley-Interscience, 1994. 349 p.
32. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // Naturwissenschaften. 1926. Vol. 14. P. 477–485.
33. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. P. 4653–4658.
34. Stranks S. D., Snaith H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices // Nature Nanotechnology. 2015. Vol. 10. P. 391–402.
35. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells // Nature Photonics. 2014. Vol. 8. P. 506–514.
36. de Wolf S., Holovsky J., Moon S.-J. et al. Organometallic halide perovskites // Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. Vol. 5. P. 1035–1039.
37. Zhang F., Zhong H., Chen C. et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CsPbX₃ quantum dots // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 4533–4542.
38. Li G., Rivarola F. W. R., Davis N. J. et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 3528–3534.
39. Klimov V. I. Nanocrystal Quantum Dots. CRC Press, 2010. 475 p.
40. Efros A. L., Rosen M. Quantum size level structure of semiconductor nanocrystals

- // Annual Review of Materials Science. 2000. Vol. 30. P. 475–521.
41. Novosad O., Halyan V., Ivashchenko O. Raman spectroscopy of chalcogenide glass-ceramics // Ukrainian Journal of Physics. 2021. Vol. 66. P. 102–109.
 42. Kevshyn A., Halyan V., Zimych T. Structural transformations in $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ glasses // Functional Materials. 2019. Vol. 26. P. 215–222.
 43. Halyan V. V., Kevshyn A. G. Optical properties of rare-earth-doped chalcogenide glasses // Journal of Applied Spectroscopy. 2018. Vol. 85. P. 897–904.
 44. Shalav A., Richards B. S., Green M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2007. Vol. 91. P. 829–842.
 45. Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids // Journal of Chemical Physics. 1953. Vol. 21. P. 836–850.
 46. Förster T. Intermolecular energy migration and fluorescence // Annalen der Physik. 1948. Vol. 2. P. 55–75.
 47. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, 2006. 954 p.
 48. Blasse G., Grabmaier B. C. Luminescent Materials. Springer, 1994. 232 p.
 49. Weber M. J. Handbook of Optical Materials. CRC Press, 2003. 532 p.
 50. Sargent E. H. Colloidal quantum dot solar cells // Nature Photonics. 2012. Vol. 6. P. 133–135.
 51. Mitzi D. B. Synthesis, structure, and properties of organic–inorganic perovskites // Progress in Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 48. P. 1–121.
 52. Stoumpos C. C., Kanatzidis M. G. Halide perovskites: poor man’s high-performance semiconductors // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 5778–5793.
 53. Dohner E. R., Jaffe A., Bradshaw L. R., Karunadasa H. I. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites // Journal of the American Chemical Society. 2014. Vol. 136. P. 13154–13157.
 54. Dragomir V. A., Nicoara I., Sava F. et al. Optical and structural properties of chalcogenide glasses doped with rare-earth ions // Journal of Non-Crystalline

- Solids. 2010. Vol. 356. P. 241–245.
55. Schweizer T., Hewak D. W., Samson B. N., Payne D. N. Spectroscopic properties of erbium-doped chalcogenide glasses // *Journal of the Optical Society of America B*. 1996. Vol. 13. P. 1829–1835.
 56. Miniscalco W. J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm // *Journal of Lightwave Technology*. 1991. Vol. 9. P. 234–250.
 57. Hewak D. W., Brady D. J. Rare-earth-doped chalcogenide glasses for infrared photonics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. Vol. 266–269. P. 795–801.
 58. Chen G., Seo H. J. Energy transfer processes in rare-earth-doped luminescent materials // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42. 223001.
 59. Blasse G. Energy transfer between inequivalent rare-earth ions // *Philips Research Reports*. 1969. Vol. 24. P. 131–144.
 60. Riseberg L. A., Moos H. W. Phonon-assisted relaxation of rare-earth ions in solids // *Physical Review*. 1968. Vol. 174. P. 429–438.
 61. Manser J. S., Christians J. A., Kamat P. V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. P. 12956–13008.
 62. Becker M. A., Vaxenburg R., Nedelcu G. et al. Bright triplet excitons in lead halide perovskites // *Nature*. 2018. Vol. 553. P. 189–193.
 63. Park Y.-S., Guo S., Makarov N. S., Klimov V. I. Room temperature single-photon emission from individual perovskite quantum dots // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9. P. 10386–10393.
 64. Shioya H., Komuro S., Morikawa T. Luminescence properties of Er^{3+} ions in sulfide glasses // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75. P. 247–252.
 65. Ovshinsky S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures // *Physical Review Letters*. 1968. Vol. 21. P. 1450–1453.