

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

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

На правах рукопису

Шафарчук Володимир Андрійович

**СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ХЛОРИДНИХ
ПЕРОВСКІТІВ ЛЕГОВАНИХ ЕРБІЄМ**

Спеціальність: 105 - «Прикладна фізика та наноматеріали »

Освітньо-професійна програма - Прикладна фізика

Робота на здобуття другого (магістерського) рівня

:

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

Шафарчук В.А. Світловипромінюючі матеріали на основі хлоридних перовскітів, легованих ербієм. Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Прикладна фізика та наноматеріали». Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2025.

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

Магістерська робота присвячена дослідженню структурних, оптичних та фотолюмінесцентних властивостей світловипромінюючих матеріалів на основі хлоридних подвійних перовскітів, легованих іонами Er^{3+} . У роботі проаналізовано особливості кристалохімії галоїдних перовскітів, механізми формування їхніх оптичних характеристик, а також вплив домішкового легування на процеси поглинання, перенесення та випромінювання енергії.

Особливу увагу приділено дослідженню внутрішньоелектронних переходів іона ербію та їхньому внеску у формування вузькосмугової та інфрачервоної люмінесценції, що є перспективною для застосування у телекомунікаційних системах, фотоніці та оптоелектронних приладах. Проведені експериментальні дослідження дають змогу простежити зв'язок між параметрами синтезу, структурними особливостями та спектральними характеристиками матеріалів, що забезпечує можливість оптимізації перовскітних середовищ під конкретні технологічні задачі.

Результати роботи сприяють поглибленню сучасних уявлень про фізичні механізми світловипромінювання в перовскітних системах та можуть бути використані для подальшої розробки ефективних світловипромінюючих і оптичних матеріалів на основі рідкісноземельних домішок.

Ключові слова: подвійні галоїдні перовскіти, Er^{3+} , люмінесценція, поглинання, самозахоплені екситони, оптоелектроніка.

ANNOTATION

Shafarchuk V.A. Light-Emitting Materials Based on Chloride Perovskites Doped with Erbium. Manuscript.

Master's qualification work of OP “Applied Physics and Nanomaterials”. Volynska National University named after L. Ukrainka. Lutsk, 2025.

The master's qualification work consists of an introduction, three sections, conclusions, and a list of used sources. The thesis is devoted to the investigation of the structural, optical, and photoluminescent properties of light-emitting materials based on chloride double perovskites doped with Er^{3+} ions. The work analyses the crystallochemical features of halide perovskites, the mechanisms governing the formation of their optical characteristics, as well as the influence of impurity doping on the processes of absorption, energy transfer, and emission.

Special attention is paid to the study of intra-4f electronic transitions of the erbium ion and their contribution to the formation of narrowband and near-infrared luminescence, which is of great interest for telecommunication technologies, photonics, and optoelectronic devices. The experimental studies carried out in this work make it possible to trace the relationship between synthesis parameters, structural features, and the spectral characteristics of the materials, providing opportunities for optimizing perovskite-based media for specific technological applications.

The results of the thesis contribute to a deeper understanding of the physical mechanisms of light emission in perovskite systems and may be applied in the development of efficient light-emitting and optical materials based on rare-earth dopants.

Keywords: double halide perovskites, Er^{3+} doping, luminescence, absorption, self-trapped excitons, optoelectronics.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Синтез, структура та властивості подвійних галоїдних перовскітів.....	8
1.1. Основні поняття неорганічних подвійних перовскітів	8
1.2. Структура галоїдних перовскітних кристалів	12
1.3. Застосування перовскітів як фотогальванічних та світловипромінюючих середовищ в оптоелектронній техніці.....	17
1.4. Сучасний стан досліджень подвійних галоїдних перовскітів.....	22
РОЗДІЛ 2. Оптичні, фотоелектричні та фотолюмінесцентні властивості неорганічних перовскітів.....	26
2.1. Спектри поглинання галоїдних перовскітів у видимому та інфрачервоному діапазоні	26
2.2. Фотолюмінесценція нелегованих та легованих рідкісноземельними металами неорганічних перовскітів	29
2.3. Дефекти в галоїдних перовскітах та їх вплив на оптичні властивості	34
3. Результати експериментальних досліджень.....	39
3.1. Синтез, методика та техніка експериментальних досліджень.	39
3.2. Спектри випромінювання хлоридних перовскітів легованих ербієм.	44
ВИСНОВКИ	57
Список використаних джерел.....	60

ВСТУП

Галоїдні перовскіти є одними з найбільш інтенсивно досліджуваних функціональних матеріалів сучасної фізики твердого тіла та матеріалознавства завдяки поєднанню унікальних оптоелектронних властивостей, відносно простих методів синтезу та широких можливостей композиційної інженерії [1–3]. Первинний мінерал перовскіт CaTiO_3 характеризується трьохкомпонентною кристалічною структурою типу ABX_3 , у якій позиції А, В та Х можуть бути заміщені різними іонами або молекулярними катіонами. На цій основі були створені як повністю неорганічні перовскіти типу CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), так і орґано-неорґанічні гібридні системи $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ [4].

Незважаючи на високі фотоелектричні та люмінесцентні характеристики свинцевмісних перовскітів, наявність Pb^{2+} у В-позиції кристалічної ґратки суттєво обмежує їх практичне використання через токсичність і негативний вплив на довкілля та здоров'я людини [5]. Відповідно до екологічних норм і директив Європейського Союзу щодо обмеження використання важких і токсичних металів, актуальним завданням є пошук альтернативних безсвинцевих перовскітних матеріалів зі збереженням або покращенням їх функціональних властивостей [6].

Перспективним напрямом у цьому контексті є галоїдні ельпасоліти або галоїдні подвійні перовскіти загальної формули $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_6$, у яких два гетеровалентні катіони заміщують два іони Pb^{2+} у структурі перовскіту. Такі матеріали зберігають перовскітну архітектуру та складаються з мережі октаедрів $[\text{BX}_6]$, з'єднаних вершинами. Позиції B^{I} можуть бути зайняті катіонами Ag^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^+ тощо, тоді як у позиціях B^{III} розміщуються In^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} або рідкісноземельні катіони, а лужні катіони Cs^+ або Rb^+ займають міжоктаедричні порожнини [7–11].

Експериментальні дослідження показали, що зміна хімічного складу галоїдних подвійних перовскітів може призводити до трансформації забороненої зони з непрямої у пряму, істотного зростання квантового виходу

фотолюмінесценції та появи інтенсивного широкосмугового випромінювання, пов'язаного з формуванням самозахоплених екситонів (STEs). Такі екситонні стани виникають унаслідок сильних локальних спотворень ґратки, зокрема ефекту Яна–Теллера в октаедрах $\text{V}^{\text{I}}\text{Cl}_6$ та $\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_6$, що робить галоїдні подвійні перовскіти перспективними матеріалами для створення білих фосфорів і світловипромінюючих середовищ [10, 14, 18–22].

Особливий інтерес викликає легування галоїдних подвійних перовскітів рідкісноземельними іонами, які зазвичай перебувають у тривалентному стані та мають координаційне число, близьке до шести. Це дозволяє ефективно інтегрувати їх у V^{III} -позиції кристалічної ґратки без істотного порушення структури [20]. Серед рідкісноземельних домішок іон Er^{3+} є одним із найбільш перспективних завдяки характерним внутрішньооболонковим $4f-4f$ переходам, які забезпечують вузькосмугове випромінювання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах. Додаткове легування Sb^{3+} дозволяє реалізувати ефективне перенесення енергії від домішкових станів до іонів Er^{3+} , формуючи багаторежимні механізми збудження та випромінювання [25–27].

На відміну від більшості досліджень, зосереджених переважно на даунконверсійній фотолюмінесценції, системи на основі Er^{3+} дозволяють реалізувати також апконверсійні процеси за збудження у ближньому інфрачервоному діапазоні (805–980 нм). У таких системах можливе виникнення зеленого та червоного випромінювання, що зумовлено переходами між збудженими рівнями іона Er^{3+} [28–31]. Це відкриває перспективи створення універсальних світловипромінюючих матеріалів з керованими спектральними характеристиками.

З огляду на наведене, **актуальність даної магістерської роботи** зумовлена необхідністю розробки та дослідження стабільних безсвинцевих світловипромінюючих матеріалів на основі галоїдних подвійних перовскітів із керованими оптичними властивостями.

Метою роботи є дослідження структурних, оптичних та фотолюмінесцентних властивостей хлоридних подвійних перовскітів, легованих іонами Er^{3+} та Sb^{3+} , встановлення взаємозв'язку між складом, кристалічною структурою та оптичними характеристиками матеріалів.

Об'єктом дослідження є неорганічні хлоридні подвійні перовскіти типу $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{Cl}_6$.

Предметом дослідження є оптичні та спектрально-люмінесцентні властивості галоїдних подвійних перовскітів, легованих іонами Er^{3+} та Sb^{3+} .

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було виконати такі **завдання**:

- проаналізувати сучасний стан досліджень галоїдних подвійних перовскітів;
- дослідити спектри поглинання неорганічних подвійних перовскітів;
- проаналізувати спектри збудження та фотолюмінесценції у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах;
- встановити механізми перенесення енергії та випромінювання в досліджуваних системах.

РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНИХ ГАЛОЇДНИХ ПЕРОВСКІТІВ

1.1. Основні поняття неорганічних подвійних перовскітів

Подвійні галоїдні перовскіти становлять собою особливий різновид кристалічних сполук з унікальною структурною організацією та властивостями, які суттєво відрізняються від класичних свинцевих перовскітів ABX_3 . Вони характеризуються формулою $A_2B^I B^{III} X_6$, де А - одновалентний катіон (наприклад, Cs^+), Х - галоїд (Cl^- , Br^- , I^-), а в позиції В беруть участь два катіони різної валентності - одновалентний і тривалентний. Така структура дає можливість створити складні впорядковані системи, які поєднують високу стабільність, широке вікно оптичних властивостей та здатність до ефективного легування.

У загальному випадку подвійні перовскіти базуються на просторовому чергуванні октаєдрів $[B^I X_6]^{5-}$ та $[B^{III} X_6]^{3-}$, які утворюють впорядковану тривимірну решітку. Зображення типової структури подвійного перовскіту наведено на рис. 1.1, де добре видно симетрію та чергування октаєдричних мотивів.

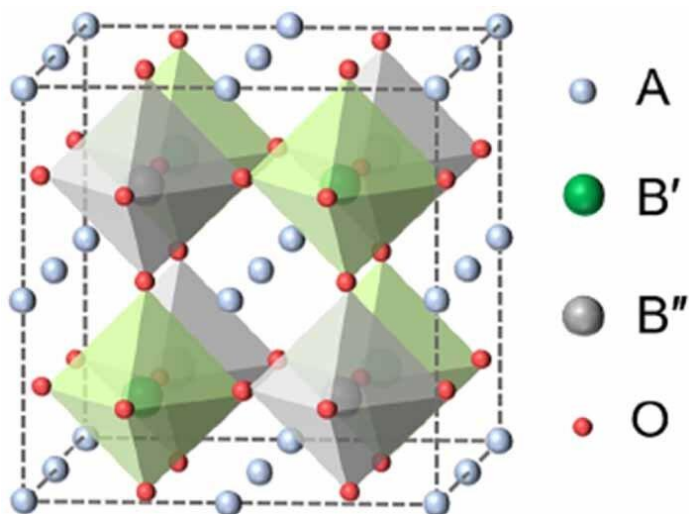


Рис. 1.1. Узагальнена структурна модель подвійного галоїдного перовскіту типу $A_2B^I B^{III} X_6$.

Як видно на рис. 1.1, катіони А розташовуються у великих кубооктаедричних порожнинах решітки, компенсуючи заряд системи та стабілізуючи структуру. Натомість B^I та B^{III} займають позиції у центрах октаедрів, що визначає характер електронних переходів у матеріалі та значною мірою впливає на його оптичні властивості.

Толерантний фактор і стабільність структури

Стабільність перовскітної структури визначається геометричними параметрами, перш за все толерантним фактором Голдшмідта. Якщо він лежить у межах 0,8–1,0, структура вважається стабільною. У подвійних перовскітах наявність двох катіонів у В-позиціях розширює можливий діапазон розмірів іонів, що дозволяє отримувати стабільні структури навіть у випадках, де класичний перовскіт ABX_3 був би нестійким. На рис. 1.2 наведено схему залежності стабільності структури від розмірів катіонів.

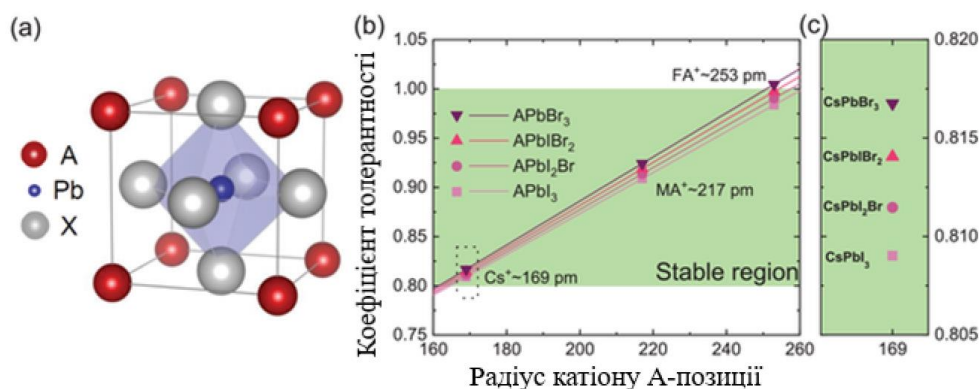


Рис. 1.2. Толерантний фактор Голдшмідта як критерій стабільності перовскітної структури.

Як видно з рис. 1.2, збільшення радіуса катіона А або зменшення радіуса галоїду Х може змістити матеріал у бік нестабільності. Саме тому у хлоридних подвійних перовскітах найчастіше використовують Cs^+ як катіон А, оскільки він забезпечує оптимальні геометричні параметри для формування кубічної або квазікубічної структури.

Особливості впорядкування B^I/B^{III} катіонів

Однією з ключових особливостей подвійних перовскітів є впорядковане розміщення катіонів B^I і B^{III} у структурі. Це не лише визначає симетрію кристалу, але й впливає на його електронну структуру - ширину забороненої зони, характер дозволених переходів та поведінку екситонів. На рис. 1.3 наведено схему впорядкування октаедрів, характерну для фаз типу $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ або $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$.

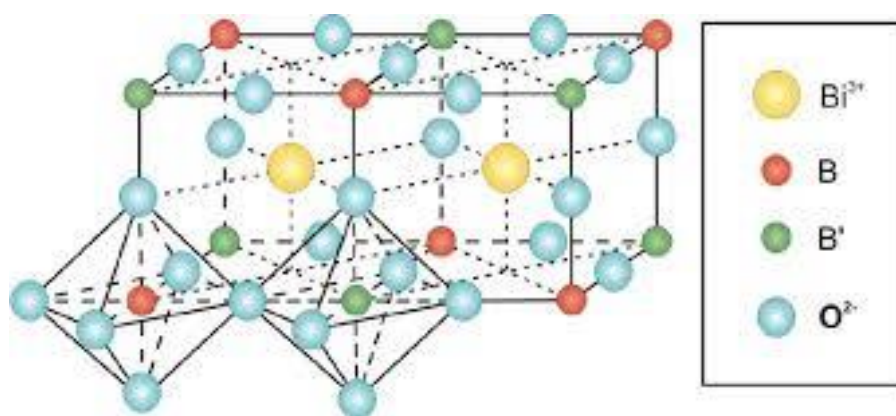


Рис. 1.3. Впорядковане чергування октаедрів $[B^IX_6]$ та $[B^{III}X_6]$ у подвійних перовскітах.

Як показано на рис. 1.3, чергування октаедрів не є випадковим: воно задається електростатичними взаємодіями між іонами та прагненням системи до мінімуму енергії. Це впорядкування створює унікальні електронні рівні, які відрізняються від рівнів у простих перовскітах ABX_3 .

Електронна структура та оптичні властивості

Подвійні перовскіти мають характерну електронну структуру, де:

- валентна зона формується р-орбіталями галоїдів та d^{10} -орбіталями B^I ;
- зона провідності визначається s-орбіталями B^{III} - наприклад, In^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} ;
- міжзонні переходи часто є непрямыми або парно-забороненими.

Через це нелеговані подвійні хлоридні перовскіти мають невисоку інтенсивність поглинання у видимому діапазоні, однак легко модифікуються легуванням. На рис. 1.4 та 1.5 наведено типову зонну діаграму.

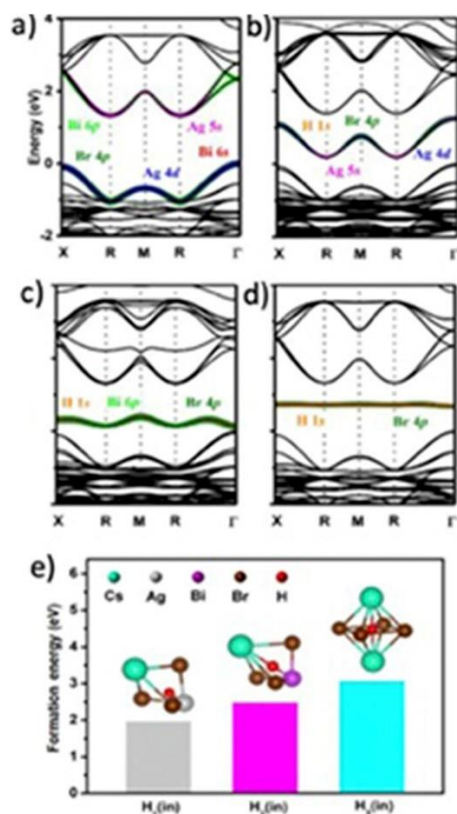


Рис. 1.4. Типова зонна структура подвійного перовскіту.

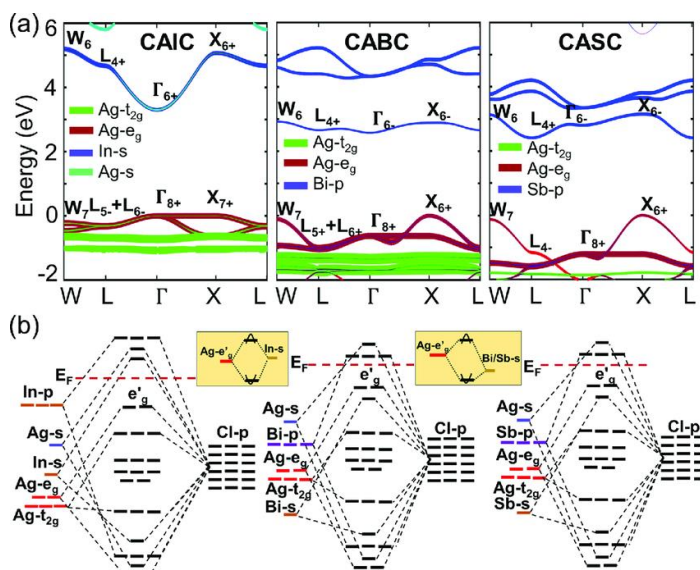


Рис. 1.5. Типова зонна структура подвійного перовскіту.

Як видно з рис. 1.4 та 1.5., структурні особливості подвійних перовскітів створюють можливість виникнення широкої забороненої зони (3–5 еВ для хлоридів), що визначає їх прозорість у видимій та ближній УФ-області.

Переваги подвійних перовскітів

Неорганічні подвійні перовскіти широко вивчаються завдяки ряду унікальних властивостей:

- висока структурна та хімічна стабільність;
- відсутність токсичного свинцю;
- гнучкість у виборі катіонів B^I/B^{III} ;
- можливість створення матеріалів із заданими оптичними параметрами;
- легке легування рідкісноземельними та іншими металами;
- широкий діапазон фотолюмінесценції - від синього до ІЧ.

Ці переваги роблять подвійні перовскіти перспективними матеріалами для LED, лазерів, ІЧ-комунікацій, сцинтиляторів та фотодетекторів.

1.2. Структура галоїдних перовскітних кристалів

Структура галоїдних перовскітних кристалів визначає їхні фізико-хімічні, оптичні, електронні та люмінесцентні властивості. Саме особливості розташування катіонів та аніонів у тривимірній решітці задають характер міжатомних зв'язків, енергетичну будову зон, можливість утворення екситонів та поведінку домішкових центрів. У випадку подвійних галоїдних перовскітів $A_2B^IB^{III}X_6$ структура базується на модифікованій кубічній перовскітній ґратці, де в позиціях В відбувається впорядковане чергування двох різних катіонів. Це створює унікальну геометрію та електронні властивості, які суттєво відрізняються як від класичних перовскітів ABX_3 , так і від інших галоїдів.

Галоїдні перовскіти будуються на системі октаедрів $[BX_6]$, що сполучені між собою спільними вершинами. У класичних перовскітах ABX_3 катіон В є

одним і формує однорідну мережу октаедрів. Однак у подвійних перовскітах ця мережа стає складнішою: відбувається чергування октаедрів двох типів - $[B^I X_6]$ та $[B^{III} X_6]$. Впорядкованість цього чергування добре видно на рис. 1.5, де подано загальну схему октаедричної архітектури кристалічної решітки.

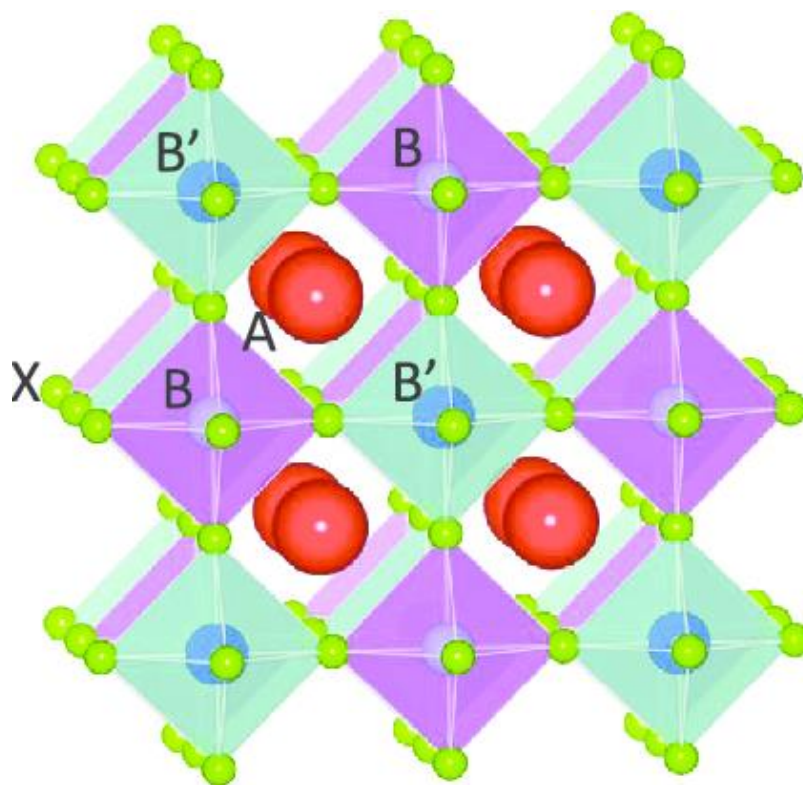


Рис. 1.5. Октаедрична структура галоїдного подвійного перовскіту з чергуванням двох типів В-позицій.

Як видно на рис. 1.5, октаедри з'єднані за схемою «кут–до–кута», що створює тривимірний каркас, в який “вписуються” катіони А. Саме це впорядковане розміщення катіонів А між октаедрами дозволяє стабілізувати структуру та впливає на симетрію кристалу.

Кристалічні фази та симетрія

Галоїдні перовскіти можуть існувати у кількох фазових модифікаціях залежно від температури, складу, тиску та типу галоїду. Найчастіше зустрічаються такі фази:

- кубічна ($Fm-3m$) – найбільш симетрична, характерна для багатьох хлоридних та бромідних подвійних перовскітів;
- тетрагональна ($I4/m$ або $I4/mmm$) - з'являється при зниженні температури або зміні розмірів іонів;
- моноклінна або ромбічна - характерна для перовскітів із сильними нахилами октаєдрів.

Під час фазових переходів відбувається зміна орієнтації октаєдрів, їх нахили та деформації, що істотно впливають на оптичні властивості. На рис. 1.6 схематично показано основні типи нахилів октаєдрів.

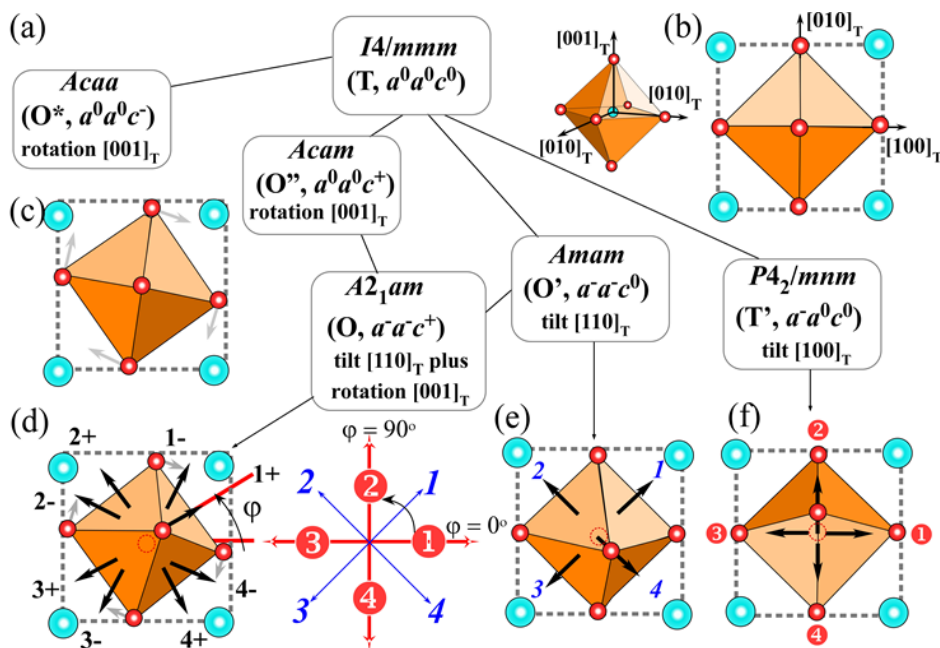


Рис. 1.6. Схематичне зображення октаєдральних нахилів у перовскітній структурі згідно з нотацією Глейзера.

Як видно з рис. 1.6, зміна нахилу октаєдрів може істотно трансформувати симетрію структури. Це важливо, оскільки симетрія напряму пов'язана із забороненістю або дозволеністю оптичних переходів. Наприклад, у перовскітах з інверсійною симетрією міжзонні переходи часто є парно-забороненими, що зменшує інтенсивність оптичного поглинання. Проте навіть незначні

деформації решітки можуть порушити інверсійну симетрію й підсилити оптичні переходи.

Роль іонів A, B та X у формуванні структури

Катіон A (Cs^+ , Rb^+):

Заповнює великий кубооктаедричний простір між октаедрами. Його основна функція - забезпечувати стабільність структури та електронейтральність. Хоча катіон A не бере прямої участі у формуванні валентної або провідної зон, його розмір впливає на довжини зв'язків B–X, що відбивається на зонній структурі.

Катіони B^I і B^{III} :

У подвійних перовскітах ця пара іонів задає основну електронну структуру. B^I зазвичай має заповнену d^{10} оболонку (Ag^+ , Cu^+), а B^{III} характеризується s^2 конфігурацією (In^{3+} , Sb^{3+}). Вони формують октаедри різних енергетичних характеристик, що впорядковано чергуються.

На рис. 1.7 продемонстровано типове просторове розміщення цих катіонів.

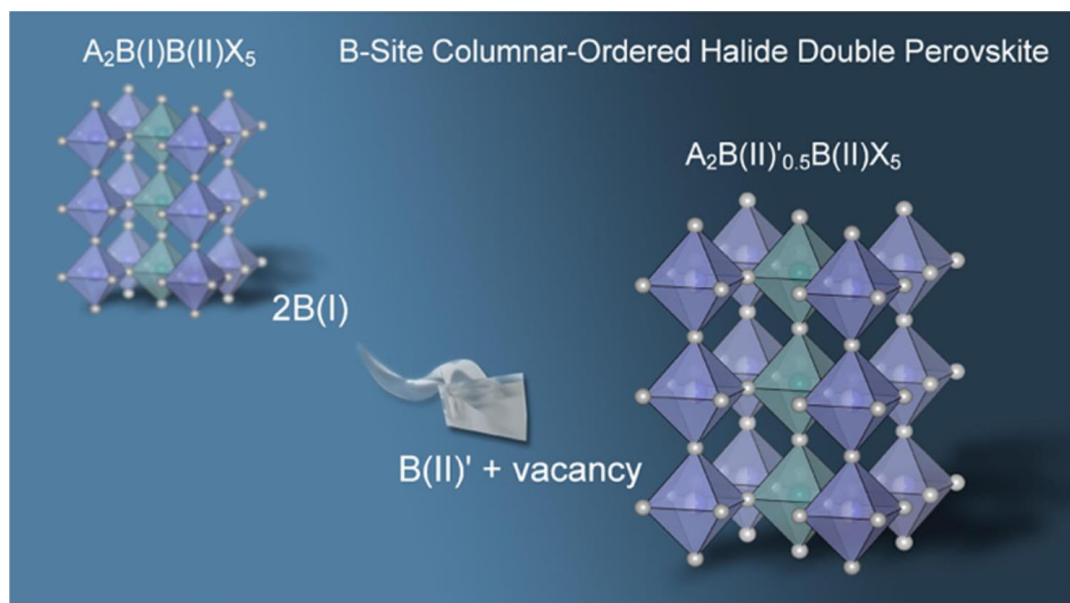


Рис. 1.7. Розташування B^I та B^{III} катіонів у типових подвійних галоїдних перовскітах.

Як видно на рис. 1.7, чергування катіонів впливає на розподіл електронної густини та симетрію решітки, що важливо для формування міжзонних переходів.

Галогеніди X (Cl^- , Br^- , I^-)

Галогеніди відіграють ключову роль у формуванні валентної зони. Зі збільшенням атомного номера галогеніду валентна зона підіймається, що зменшує ширину забороненої зони. Саме тому хлориди мають найбільшу ширину забороненої зони, а йодиди - найменшу.

Дефекти у перовскітній структурі

Перовскіти характеризуються відносно “м’якою” галогенідною решіткою, що сприяє легкому утворенню дефектів: вакансій галогенідів (V_{X^+}); міжвузлових катіонів; антиструктурних дефектів $B^I \leftrightarrow B^{III}$; локальних деформацій октаедрів.

Наявність таких дефектів часто позитивно впливає на люмінесцентні властивості, оскільки вони можуть створювати додаткові рівні всередині забороненої зони або сприяти самозахопленню екситонів.

На рис. 1.8 наведено приклади точкових дефектів.

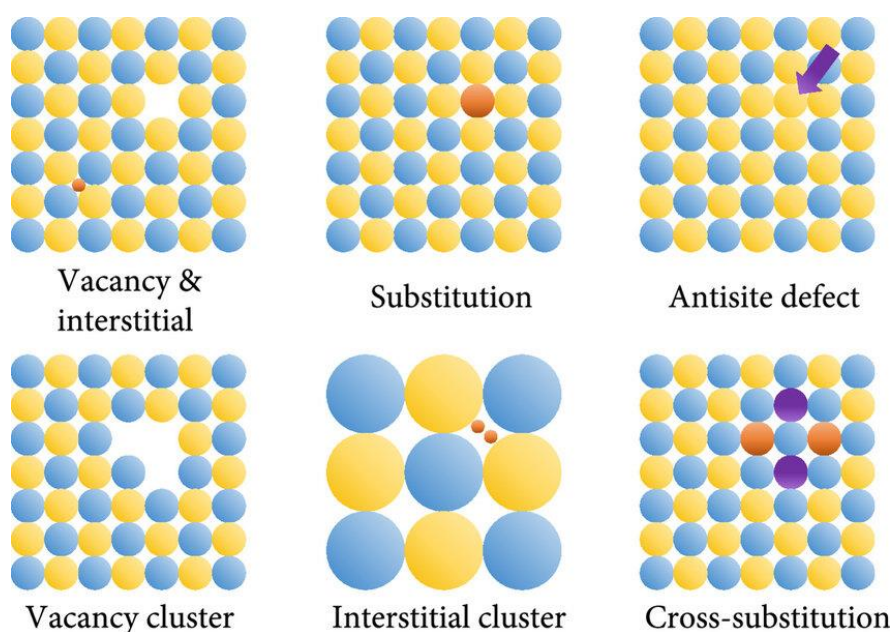


Рис. 1.8. Типові точкові дефекти у галогідних перовскітах.

На рис. 1.8 видно, що дефекти можуть суттєво змінювати як локальну симетрію октаедрів, так і фотолюмінесцентні властивості матеріалу, особливо в хлоридних перовскітах, де самозахоплення екситонів є домінуючим механізмом випромінювання.

Взаємодія структури та оптичних властивостей

Структурні параметри, такі як: довжина зв'язку В–Х, кут нахилу октаедрів, співвідношення радіусів А, В, Х, тип галогеніду, впорядкування катіонів В, наявність дефектів, визначають: ширину забороненої зони, інтенсивність поглинання, характер оптичних переходів, можливість формування STE, спектральний діапазон люмінесценції.

Саме тому аналіз структури є ключовим елементом при виборі перовскітів для світловипромінюючих та фотонних застосувань.

1.3. Застосування перовскітів як фотогальванічних та світловипромінюючих середовищ в оптоелектронній техніці

Сучасна оптоелектроніка дедалі активніше орієнтується на матеріали, які поєднують високу стабільність, керовані оптичні властивості та технологічну простоту синтезу. Подвійні галоїдні перовскіти відповідають цим вимогам, що робить їх одними з найбільш перспективних кандидатів для застосування у світловипромінюючих пристроях, фотогальванічних системах та різних видах фотонних компонентів. Їхні унікальні структурні та електронні властивості забезпечують широкий спектр можливостей для регулювання поглинання, випромінювання та перенесення заряду, що є критично важливими характеристиками для оптоелектронних середовищ.

Подвійні перовскіти $A_2B^I B^{III}X_6$, зокрема хлоридні та бромідні модифікації, вирізняються високою стабільністю у жорстких умовах експлуатації, що значно покращує їхні перспективи для довготривалих застосувань. Як показано на рис. 1.9, перовскіти характеризуються широким

діапазоном зонних структур, завдяки чому можуть функціонувати як у видимому, так і в ближньому інфрачервоному діапазоні. Саме це дозволяє використовувати їх не лише в сонячних елементах, але й у світлодіодах, лазерних середовищах та фотодетекторах.

На рис. 1.9 добре видно, що регулювання складу (передусім заміни галогеніду X або іонів B^I/B^{III}) дозволяє тонко змінювати ширину забороненої зони. Ця властивість надзвичайно важлива для створення світловипромінюючих пристроїв різного спектрального діапазону - від синього до інфрачервоного.

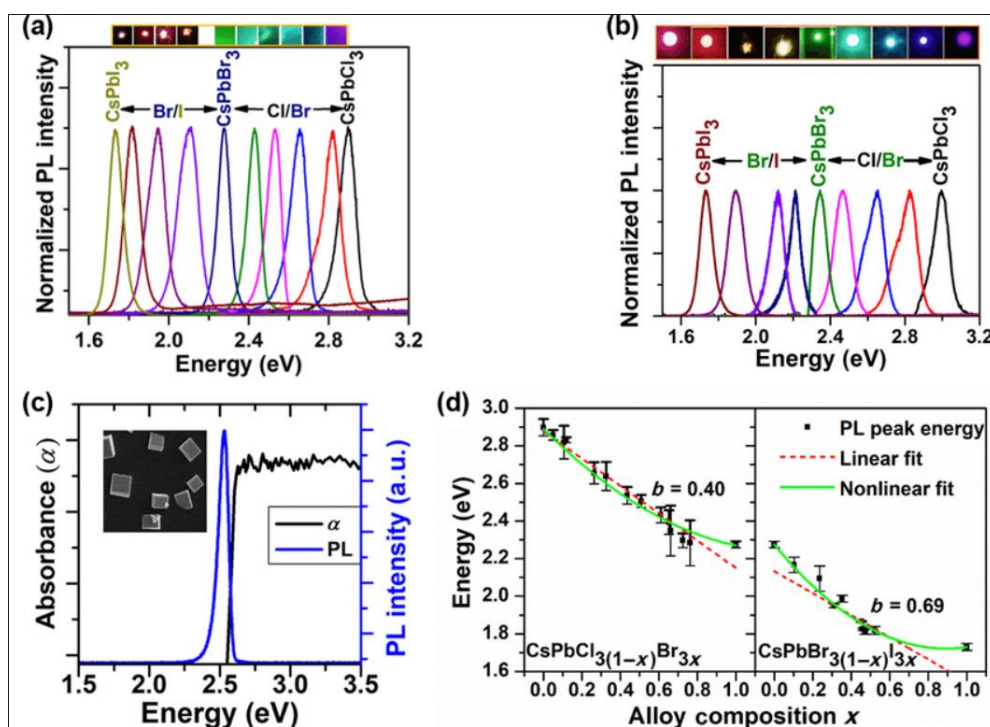


Рис. 1.9. Узагальнена схема зміни зонної структури та оптичних властивостей галоїдних перовскітів залежно від складу.

Перовскіти як фотогальванічні середовища

Фотогальванічні властивості подвійних перовскітів пов'язані з їх здатністю:

- інтенсивно поглинати світло,
- ефективно генерувати носії заряду,

- забезпечувати їхнє перенесення через кристал,
- формувати фотострум під дією опромінення.

У випадку нелегованих хлоридних перовскітів фотострум зазвичай невисокий через широку заборонену зону та парно-заборонені переходи. Проте легування катіонами Bi^{3+} або Sb^{3+} дозволяє суттєво підвищити коефіцієнт поглинання у видимому діапазоні та збільшити ефективність фотоелектричних процесів.

На рис. 1.10 схематично представлено принцип фотогенерації носіїв у подвійних перовскітах.

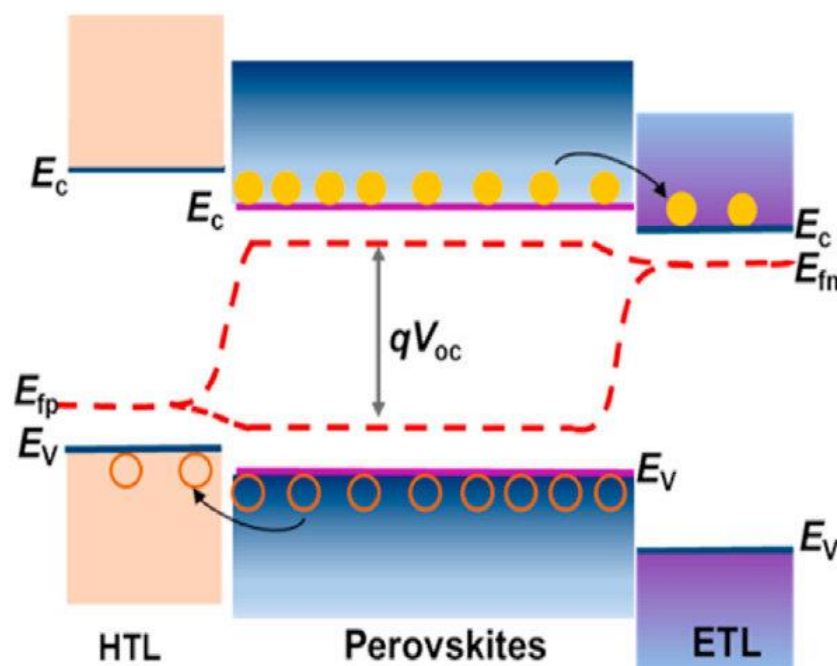


Рис. 1.10. Механізм фотогенерації електрон-діркових пар у галоїдних перовскітах під дією світла

Як видно на рис. 1.10, після поглинання фотона виникає електронно-діркова пара або екситон, який може або розпастися на вільні носії, або рекомбінувати. У матеріалах із сильною електрон-фононною взаємодією

екситони можуть переходити у стан самозахоплення, що важливо для люмінесцентних застосувань, але менш ефективно для фотогальванічних.

Завдяки регулюванню структурних параметрів, а також введенню домішок, можна збільшувати рухливість носіїв заряду та покращувати ефективність фотогенерації, що робить подвійні перовскіти перспективними для фотодетекторів та малоенергетичних сонячних елементів.

Перовскіти як світловипромінюючі середовища

Однією з найсильніших сторін галоїдних перовскітів є їхня здатність до інтенсивної фотолюмінесценції. В залежності від складу та структури, подвійні перовскіти можуть випромінювати:

- синє світло (Sb^{3+} -домішки),
- зелене світло (Er^{3+} , Ho^{3+}),
- червоне (Mn^{2+} , Eu^{3+}),
- інфрачервоне ($\text{Er}^{3+} \rightarrow 1540 \text{ nm}$),
- широкосмугове біле (STE-механізм).

На рис. 1.11 наведено приклади різних типів фотолюмінесценції, характерних для подвійних перовскітів.

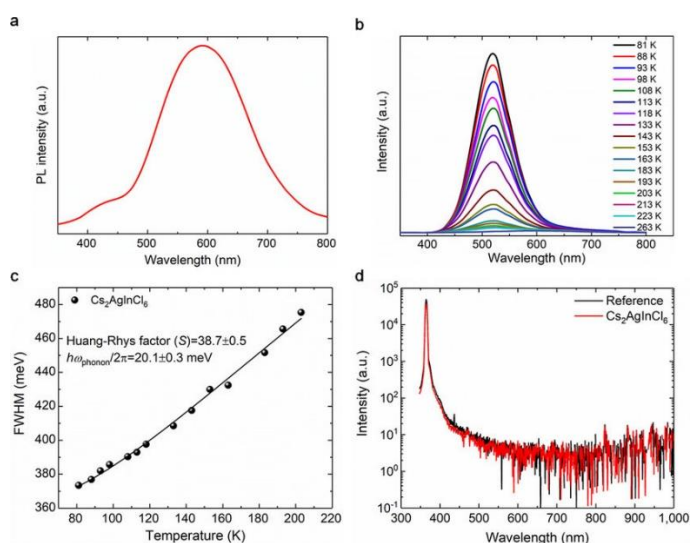


Рис. 1.11. Приклади спектрів фотолюмінесценції різних галоїдних перовскітів та їхніх домішкових модифікацій.

Як показано на рис. 1.11, фотолюмінесценція може мати як вузькі піки (що характерно для рідкісноземельних елементів), так і дуже широку смугу (у випадку самозахоплених екситонів). Це робить перовскіти універсальними кандидатами для світлодіодів та лазерних джерел.

Особливо важливо, що багато галоїдних перовскітів здатні ефективно передавати енергію від матриці до домішкових центрів, що дозволяє досягати високої квантової ефективності навіть у безсвинцевих матеріалах.

Енергія перенесення та застосування у фотоніці

У перовскітах існують два основні види перенесення енергії:

- Ферстерівське перенесення (диполь–дипольне), характерне для $\text{STE} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$;
- Декстерівське перенесення (обмінне), важливе для Mn^{2+} .

Це дає змогу створювати складні спектральні композиції, зокрема системи білого світла.

На рис. 1.12 наведено загальну схему перенесення енергії у перовскітних матрицях.

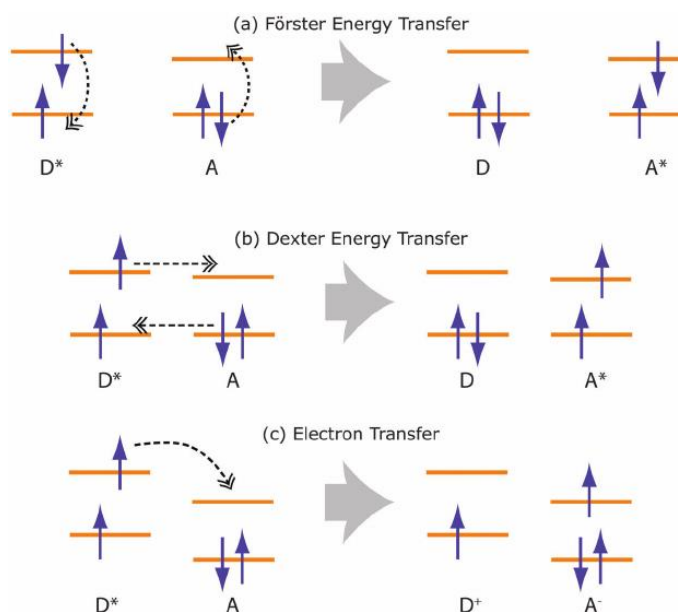


Рис. 1.12. Механізми перенесення енергії між матрицею перовскіту та домішковими іонами.

Як видно на рис. 1.12, різні механізми перенесення енергії дають змогу керувати спектром випромінювання, підсилювати інтенсивність та створювати складні багатокомпонентні емітерні системи.

Основні оптоелектронні застосування перовскітів

Завдяки своїм властивостям галоїдні перовскіти застосовуються у:

- Світлодіодах (LED) та перовскітних світлодіодах (PeLED)

Висока фотолюмінесцентна квантова ефективність та можливість тонкого налаштування спектра роблять подвійні перовскіти основою для сучасних світлодіодів.

- Лазерних середовищах

Вузькі лінії випромінювання рідкісноземельних іонів (Er^{3+} , Ho^{3+}) є перспективними для лазерів на 550 нм та 1540 нм.

- Фотодетекторах широкого діапазону

Перовскіти ефективно поглинають світло в УФ, видимому та ІЧ діапазонах.

- Сонячних елементах

Леговані системи $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ та $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ можуть використовуватися у низькотемпературних фотоелектричних платформах.

- Телекомунікаційних підсилювачах

Особливо важливе застосування - хвиля 1540 нм, яка використовується в оптоволоконних мережах.

1.4. Сучасний стан досліджень подвійних галоїдних перовскітів

За останнє десятиліття подвійні галоїдні перовскіти привернули значну увагу наукової спільноти завдяки поєднанню унікальних оптичних властивостей, високої хімічної стабільності та екологічної безпечності. Дослідження матеріалів типу $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_6$ активно розвиваються в різних напрямках: від вивчення кристалічної структури та дефектів до розробки

світловипромінюючих пристроїв, сцинтиляторів, фотодетекторів і фотонних підсилювачів. Важливо підкреслити, що сучасний науковий інтерес до цих матеріалів зумовлений не лише їхньою безсвинцевою природою, але й надзвичайною гнучкістю їх хімічного складу, що дозволяє регулювати ширину забороненої зони, фотолюмінесцентні параметри та механізми перенесення заряду.

Після піку інтересу до класичних свинцевих перовскітів ABX_3 , науковий фокус поступово змістився у бік матеріалів типу $A_2B^IVB^IIX_6$. Це зумовлено прагненням розробити менш токсичні, стабільні та функціонально універсальні матеріали, які не поступаються свинцевим аналогам за оптичними та фотоелектричними характеристиками.

Актуальні напрями досліджень у галузі подвійних перовскітів

На сучасному етапі можна виділити кілька ключових дослідницьких напрямів, кожен з яких формує свій окремий підклас проблем та інженерних рішень.

1. Вивчення структурних особливостей та впорядкування В катіонів

Одним із провідних напрямів є дослідження впорядкованості B^I/B^{III} -катіонів у перовскітній решітці. Відомо, що ступінь впорядкування прямо впливає на електронні переходи, зонну структуру та механізм люмінесценції. Дослідники активно вивчають: тонкі коливання октаедрів, вплив деформацій на прямість/непрямість переходу, механізми руйнування симетрії при легуванні, вплив галогеніду X на стабільність структури.

Сучасні методи DFT дозволяють моделювати найдрібніші структурні деталі, що суттєво прискорює розробку нових матеріалів та пояснює їхні властивості без потреби у складному експерименті.

2. Дослідження оптичних та фотолюмінесцентних властивостей

Одним з найбільш динамічних напрямів є вивчення механізмів випромінювання у подвійних перовскітах. Особливу увагу приділено ефектам:

- самозахоплення екситонів (STE),

- перенесення енергії між матрицею та домішками (Ln^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}),
- формування широкосмугового білого світла,

3. Розвиток безсвинцевих світлодіодів (PeLED)

Безсвинцеві PeLED на основі подвійних перовскітів - один із найперспективніших напрямів. У сучасних дослідженнях активно вивчають:

- підвищення квантової ефективності STE-випромінювання,
- використання Sb^{3+} та Bi^{3+} для створення синіх і зелених LED,
- реалізацію інфрачервоних LED на основі Er^{3+} ,
- стабілізацію тонких плівок.

На рис. 1.16 наведено схему типового перовскітного LED-пристрою.

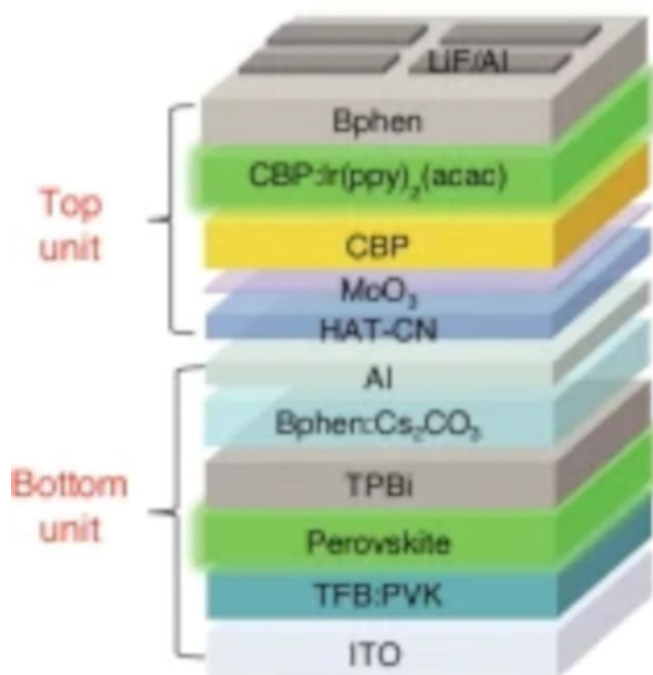


Рис. 1.16. Схема світлодіодного пристрою на основі галоїдного перовскіту.

Як видно на рис. 1.16, перовскітний шар є активним випромінюючим середовищем, що визначає ефективність усього LED.

4. Пошук оптимальних домішок та комбіноване легування

Найсучасніші роботи присвячені одночасному легуванню кількома іонами (наприклад, $\text{Sb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$, $\text{Sb}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$). Це дозволяє створювати: багатокомпонентну фотолюмінесценцію, комбіновані спектри (біле світло), покращене перенесення енергії, збільшену інтенсивність переходів $f-f$.

У середовищі Er^{3+} подвійні перовскіти розглядають як перспективні матеріали для телекомунікаційних підсилювачів на 1540 нм.

5. Фотоелектричні та сцинтиляційні властивості

Окремий напрям - застосування у сцинтиляторах та фотодетекторах.

Вивчаються: часи життя носіїв, концентраційна залежність розсіювання, глибина поглинання УФ-випромінювання, дефектні рівні, що впливають на швидкість рекомбінації.

На основі аналізу сучасних публікацій можна виділити декілька ключових тенденцій:

1. Перехід до безсвинцевих систем. Сучасна екологічна політика стимулює пошук матеріалів, які не містять токсичних компонентів. Це одна з основних причин бурхливого інтересу до подвійних перовскітів.

2. Підвищення стабільності матеріалів. Стабільність - ключовий недолік класичних ABX_3 -перовскітів. Подвійні перовскіти демонструють значно більшу стійкість до вологи, термічну стабільність, стійкість під опроміненням.

3. Розвиток комп'ютерного моделювання DFT стає основним інструментом прогнозування властивостей нових матеріалів до їх фактичного синтезу.

4. Пошук ефективних LED та лазерних середовищ. Матеріали з вузькими $f-f$ переходами та широкими STE-смугами відкривають шлях до високоефективних джерел світла.

5. Оптимізація методів синтезу. Дослідження переходять до низькотемпературних та розчинних методів, що здешевлює виробництво.

РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТІВ

2.1. Спектри поглинання галоїдних перовскітів у видимому та інфрачервоному діапазоні

Оптичне поглинання є одним із ключових параметрів, що визначають придатність галоїдних перовскітів для оптоелектронних застосувань. Саме спектри поглинання дозволяють встановити положення краю забороненої зони, оцінити природу міжзонних переходів, виявити вплив структурних деформацій, домішок та дефектів на електронну структуру матеріалу. Подвійні перовскіти типу $A_2B^IVB^{III}X_6$ вирізняються тим, що їхня оптична відповідь у видимому та інфрачервоному діапазонах формується комплексною взаємодією між електронними станами центральних іонів B^I/B^{III} , орбіталями галогенідів X^- та можливими домішковими рівнями, які часто виникають унаслідок легування рідкісноземельними елементами.

На рис. 2.1 наведено узагальнену схему типової оптичної характеристики галоїдних перовскітів, що демонструє характерний крутий край поглинання та можливі додаткові смуги, спричинені дефектами або домішковими центрами.

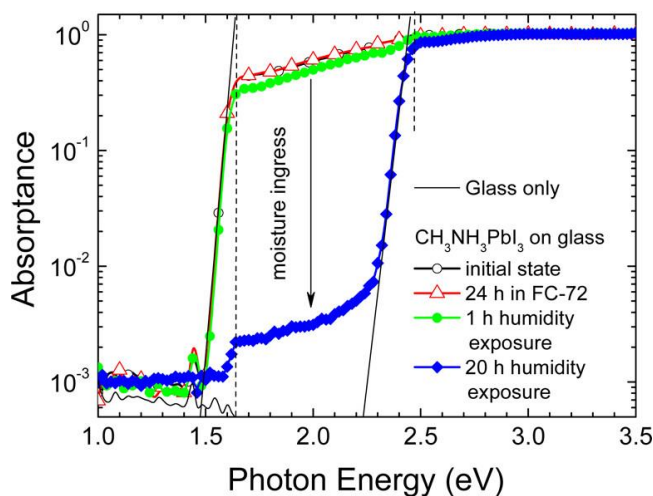


Рис. 2.1. Типова форма спектра поглинання галоїдного перовскіту з характеристичним краєм у видимому діапазоні.

Як видно на рис. 2.1, для більшості подвійних перовскітів характерним є різкий краєвий спад поглинання, що свідчить про високу кристалічну якість та низьку концентрацію глибоких дефектних станів. Проте важливою особливістю є те, що, незважаючи на таку різкість, подвійні перовскіти часто демонструють непрямий характер забороненої зони, що спостерігається у сполуках $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ тощо. Непрямі переходи зумовлюють нижчу інтенсивність поглинання порівняно з прямозонними матеріалами, однак це не є недоліком у контексті їхнього застосування у люмінесцентних або сцинтиляційних системах, де важливим є механізм самозахоплення екситонів.

Поглинання у видимому діапазоні

У видимому спектральному діапазоні поглинання галоїдних перовскітів переважно визначається переходами з галогенідних р-орбіталей (що формують валентну зону) на s-орбіталі B^{III} -катіонів (що формують зону провідності). Для хлоридів характерні більші енергії переходів, оскільки іон Cl^- створює глибше розташовану валентну зону. У зв'язку з цим хлоридні подвійні перовскіти демонструють поглинання в УФ-області та мають широку заборонену зону (3.5–5.0 eV).

У бромідних та йодидних системах, навпаки, валентна зона зміщується до вищих енергій, що зсуває край поглинання в зелену або жовту частину спектра. Тому подвійні перовскіти на основі Br^- та I^- часто розглядають у контексті фотодетекторів та світлодіодів, оскільки вони мають кращу фоточутливість у видимому діапазоні.

Наявність домішок, таких як Sb^{3+} або Bi^{3+} , може вводити додаткові дозволені переходи у видимій області. Ці іони сприяють формуванню локалізованих станів, які дозволяють реалізувати більш інтенсивне поглинання при менших енергіях фотонів. Завдяки цьому можливо суттєво скоригувати поглинальні властивості матеріалу без радикальної зміни його хімічного складу.

Поглинання в інфрачервоному діапазоні

Інфрачервоне поглинання у галоїдних перовскітах пов'язане з:

- внутрішньоелектронними переходами у рідкісноземельних іонів (f–f переходи),
- фононними модами,
- низькоенергетичними дефектними станами,
- переходами між енергетичними рівнями самозахоплених екситонів.

Особливо виразні ІЧ-смуги спостерігаються у перовскітах, легованих Er^{3+} , оскільки його характерний перехід $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ формує потужну смугу у районі 1540 нм - важливу для телекомунікаційного спектрального діапазону. Саме тому перовскіти $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Er}^{3+}$ та $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Er}^{3+}$ активно вивчаються як потенційні матеріали для оптичних підсилювачів та інфрачервоних LED.

У чистих (нелегованих) галоїдних перовскітах ІЧ-поглинання зазвичай слабке й пов'язане переважно з фононними коливаннями кристалічної решітки. Проте наявність структурних деформацій, зокрема нахилів октаедрів або вакансій галогенідів, може підсилювати ці моди та формувати додаткові резонанси в ІЧ-області.

Вплив дефектів на формування спектра поглинання

Дефекти кристалічної решітки суттєво впливають на положення та форму спектра поглинання. Вакансії галогенідів, $\text{V}^{\text{I}}/\text{V}^{\text{III}}$ -антиструктурні дефекти або локальні деформації октаедрів можуть створювати дефектні рівні у забороненій зоні, що призводить до:

- виникнення «хвостів» поглинання (Urbach tail),
- появи слабких низькоенергетичних переходів,
- змін у крутості краю поглинання,
- зменшення енергії забороненої зони.

У матеріалах з розвиненим механізмом самозахоплення екситонів такі дефекти сприяють локалізації носіїв і можуть слугувати "пастками", що

впливають на фотоелектричні параметри, але одночасно сприятимуть формуванню широкосмугової фотолюмінесценції.

Особливості визначення ширини забороненої зони

Заборонену зону подвійних перовскітів визначають за допомогою: Таус-побудов, аналізу $(ah\nu)^2$ та $(ah\nu)^{\frac{1}{2}}$, похідних спектра поглинання.

Для хлоридних систем характерні широкі заборонені зони (до $\approx 4.8\text{--}5.2$ еВ), бромідні зазвичай знаходяться у межах $2.2\text{--}3.0$ еВ, а йодидні можуть досягати значень $\sim 1.5\text{--}2.0$ еВ залежно від симетрії решітки та ступеня впорядкованості катіонів.

2.2. Фотолюмінесценція нелегованих та легованих рідкісноземельними металами неорганічних перовскітів

Фотолюмінесценція (ФЛ) є одним із найважливіших явищ, що визначають можливість застосування галоїдних перовскітів у світловипромінюючих пристроях, оптичних підсилювачах, фотодетекторах та телекомунікаційних системах. Завдяки специфічній будові енергетичних рівнів та сильній взаємодії носіїв заряду з фононами, подвійні галоїдні перовскіти демонструють широкий спектр випромінювальних процесів - від вузькосмугових ліній домішкових центрів до широкосмугового самозахопленого екситонного світіння (STE). У цьому підпункті розглядаються механізми ФЛ як у чистих (нелегованих), так і легованих рідкісноземельними елементами перовскітах.

На рис. 2.2 наведено узагальнену схему формування фотолюмінесценції в галоїдних перовскітах, де показано етапи поглинання світла, релаксації носіїв та випромінювання в різних каналах.

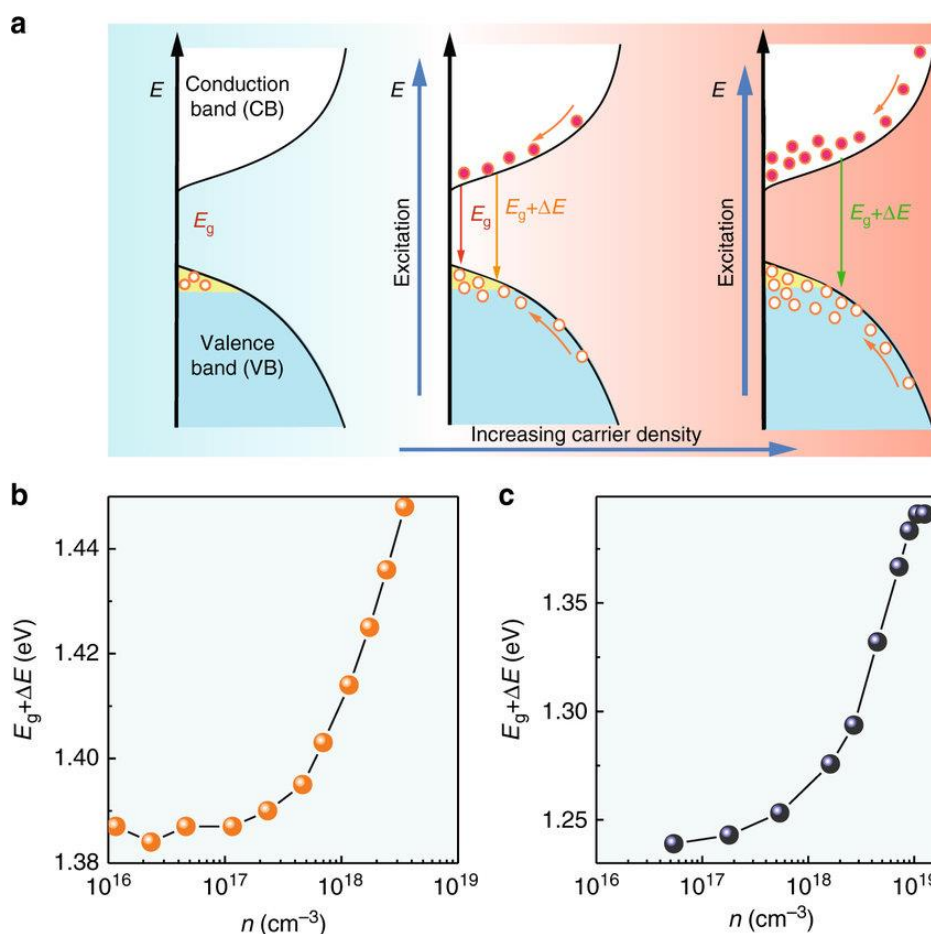


Рис. 2.2. Узагальнена енергетична схема фотолюмінесценції в галюїдних перовскітах, включно з STE-випромінюванням та домішковими переходами Ln^{3+} .

З рис. 2.2 видно, що фотолюмінесценція може виникати як унаслідок емітерних переходів у матриці перовскіту (самозахоплені екситони), так і за рахунок внутрішньоелектронних переходів домішкових іонів (переходи f–f у випадку Er^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} та ін.). Важливо, що енергія, поглинена кристалічною матрицею, може передаватися домішковим центрам, що суттєво підсилює їхню люмінесценцію.

Фотолюмінесценція нелегованих перовскітів: природа STE-випромінювання

Нелеговані подвійні перовскіти здебільшого характеризуються широкосмуговою фотолюмінесценцією, що зумовлена механізмом

самозахоплення екситонів (Self-Trapped Excitons, STE). Сильна електрон–фононна взаємодія призводить до локальної деформації ґратки, внаслідок чого екситон «потрапляє у пастку» - утворюється локалізований стан, що знижує його енергію і зумовлює випромінювання в широкому спектральному діапазоні.

Характеристики STE в подвійних перовскітах:

- широка смуга (FWHM до 250–350 нм),
- інтенсивне біле світіння (у $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$),
- довгі часи життя (до мікросекунд),
- залежність форми спектра від температури,
- істотне підсилення в присутності дефектних рівнів.

Широкосмугове випромінювання часто має складну багатокomпонентну природу: воно включає як радіаційні переходи STE, так і інколи домішкові або поверхневі центри, що модифікують спектр. У хлоридних перовскітах STE-випромінювання зазвичай лежить у синій або синьо-зеленій області (~430–550 нм), що робить їх привабливими для створення світлодіодів холодного білого світла.

Вплив дефектів на фотолюмінесценцію нелегованих перовскітів

Дефекти кристалічної решітки можуть суттєво впливати на інтенсивність та положення піків ФЛ. Особливо значущими є вакансії галогенідів (V_X), антиструктурні дефекти між B^I/B^{III} , локальні деформації октаедрів, поверхневі стани у нанокристалах.

Такі дефекти можуть створювати «мілкі пастки», які сприяють додатковій локалізації екситонів і, таким чином, підсилюють STE-компоненту. З іншого боку, надмірна кількість глибоких пасток веде до нереконбінуючих процесів, що знижує квантову ефективність.

Таким чином, контроль дефектності (термообробка, оптимізація синтезу, використання інертних атмосфер) є напрямом, що активно розвивається в сучасних дослідженнях.

Фотолюмінесценція легованих рідкісноземельними елементами перовскітів

Легування перовскітів рідкісноземельними (Ln^{3+}) іонами відкриває можливість для отримання вузькосмугового, високостабільного та висококонтрастного випромінювання, яке практично не залежить від кристалічного оточення. Це пов'язано з тим, що f-орбіталі Ln^{3+} екрановані зовнішніми електронними оболонками, тому енергетичні рівні практично не зміщуються при зміні хімічного складу матриці.

Типові іони-домішки та їхні переходи:

Таблиця 2.1. Основні спектральні характеристики фотолюмінесценції нелегованих і легованих рідкісноземельними елементами перовскітів.

Іон Ln^{3+}	Довжини хвиль	Характер випромінювання
Er^{3+}	550 нм, 660 нм, 1540 нм	зелена, червона та ІЧ-лінія телеком-діапазону
Eu^{3+}	612–620 нм	вузька червона лінія
Tb^{3+}	545 нм	зелена лінія
Ce^{3+}	350–450 нм	УФ/синя ФЛ
Nd^{3+}	1060 нм, 1330 нм	ІЧ-випромінювання

Найбільший інтерес для даної роботи становить саме Er^{3+} , оскільки він формує інтенсивну лінію на 1540 нм - критичну для телекомунікаційних систем (оптоволоконні підсилювачі та лазери).

Механізм фотолюмінесценції в легованих перовскітах: матриця домішка

Однією з унікальних властивостей галоїдних перовскітів є ефективне перенесення енергії від матриці кристалу до домішкових іонів. Це означає, що

поглинання світла може відбуватися не домішковим центром, а самою матрицею, після чого енергія передається іону Ln^{3+} , який і випромінює світло.

Такий механізм складається з кількох етапів:

- Поглинання фотона матрицею перовскіту (створення екситону).
- Релаксація екситону до рівня STE або краю зони.
- Перенесення енергії на домішковий центр (Förster або Dexter).
- Внутрішньоелектронний перехід Ln^{3+} (f–f) з випромінюванням фотона.
- Це підтверджується високою інтенсивністю вузькосмугових піків навіть за низьких концентрацій Er^{3+} (0.1–5%).

Особливості фотолюмінесценції перовскітів, легованих Er^{3+}

Переходи Er^{3+} зумовлюють характерну зелену (550 нм), червону (660 нм) та інфрачервону (1540 нм) люмінесценцію. Для кристалів типу $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Er}^{3+}$ фотолюмінесценція формується за рахунок таких основних каналів:

- $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ - зелена смуга (550 нм),
- $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ - червона смуга (660 нм),
- $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ - інфрачервона смуга (1540 нм).

Особливо важливо, що саме перехід на 1540 нм є ключовим для оптоволоконної телекомунікаційної техніки, оскільки він збігається з мінімумом втрат у кварцовому волокні. Завдяки цьому перовскіти з Er^{3+} можуть бути альтернативою іттербієвим або ербієвим скляним підсилювачам.

Концентраційні ефекти та гасіння фотолюмінесценції

Зі збільшенням концентрації домішок Ln^{3+} виникає так зване концентраційне гасіння. Це явище пояснюється наближенням іонів одне до одного, що сприяє міграції збудження, енергійному обміну між іонами, появи безвипромінювальних переходів.

Для Er^{3+} оптимальні концентрації зазвичай лежать у межах 0.5–3%, оскільки більші значення знижують квантову ефективність.

Температурна залежність фотолюмінесценції

Температура суттєво впливає на інтенсивність і форму спектра фотолюмінесценції.

У нелегованих перовскітах при підвищенні температури STE-випромінювання слабшає через теплове виривання локалізованих екситонів, активацію безвипромінювальних каналів.

У легованих перовскітах підвищення температури часто сприяє більш ефективному заповненню внутрішніх енергетичних рівнів Ln^{3+} , що може навіть збільшувати інтенсивність окремих ліній.

2.3. Дефекти в галоїдних перовскітах та їх вплив на оптичні властивості

Дефекти кристалічної решітки відіграють визначальну роль у формуванні оптичних та фотолюмінесцентних характеристик галоїдних перовскітів. На відміну від оксидних або металевих кристалів, де дефекти часто призводять до погіршення оптичних параметрів, у галоїдних перовскітах дефектність може бути як негативним, так і позитивним фактором, оскільки певні типи дефектів сприяють локалізації екситонів і підсилюють люмінесцентні властивості. Особливо це стосується хлоридних подвійних перовскітів, де механізм самозахоплення екситонів (STE) прямо пов'язаний із локальними деформаціями решітки, викликаними дефектами.

На рис. 2.3 наведено схематичне зображення основних типів дефектів, характерних для галоїдних перовскітів.

На рис. 2.3 показано, що найпоширенішими типами дефектів у галоїдних перовскітах є:

- вакансії галогенідів (V_X),
- вакансії катіонів А або В,

- антиструктурні дефекти $B^I \rightleftharpoons B^{III}$,
 - міжвузлові іони,
 - локальні деформації октаедрів $[BX_6]$,
 - поверхневі дефекти у нанокристалах,
- які можуть істотно змінювати електронну структуру та кінетику оптичних переходів.

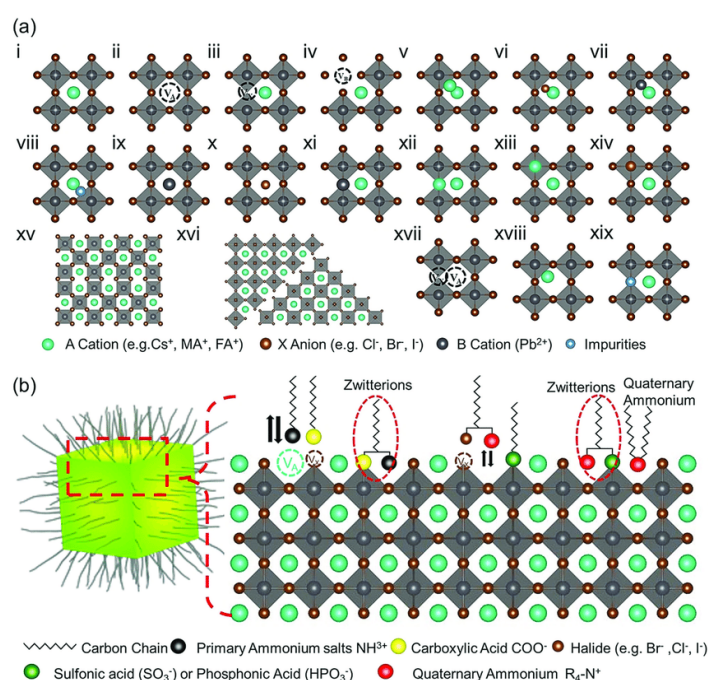


Рис. 2.3. Схематичне зображення основних точкових дефектів у галоїдних перовскітах: вакансій, міжвузлових іонів та антиструктурних дефектів.

Види дефектів та їхня природа

1. Вакансії галогенідів (V_X)

Найпоширеніший тип дефектів у галоїдних перовскітах через низьку енергію їхнього утворення. Вакансії Cl^- , Br^- або I^- можуть створювати мілкі локалізовані стани у верхній частині валентної зони, глибші пастки у забороненій зоні, центри самозахоплення екситонів.

У хлоридних перовскітах вакансії часто сприяють STE-випромінюванню, збільшуючи його інтенсивність.

2. Катіонні вакансії (V_A та V_B)

Вакансії Cs^+ або Na^+/Ag^+ утворюються рідше, але впливають на локальну симетрію решітки. Катіонні вакансії можуть змінювати геометрію октаедрів, сприяти некогерентному руху екситонів, створювати безвипромінювальні канали рекомбінації (NRC).

3. Антиструктурні дефекти $B^I \leftrightarrow B^{III}$

Характерні для подвійних перовскітів, де можуть формуватися змішані октаедри, наприклад $[NaCl_6] \rightarrow [InCl_6]$, неправильне чергування B^I/B^{III} катіонів.

Антиструктурні дефекти змінюють зонну будову, можуть зменшувати ширину забороненої зони та вводити проміжні рівні, що істотно впливають на спектри поглинання і випромінювання.

4. Міжвузлові іони

Утворюються внаслідок надлишку A^+ або X^- . Такі дефекти здебільшого нестабільні, але в нанокристалах можуть бути визначальними, оскільки поверхня формує додаткові потенціальні бар'єри.

5. Поверхневі та гранульні дефекти у нанорозмірних перовскітах

У нанокристалах відсоток поверхневих атомів високий, тому поверхня стає важливим джерелом дефектних станів.

Це впливає на: інтенсивність фотолюмінесценції, часи релаксації, квантову ефективність. Саме тому капсулювання (оксиди, полімери) є поширеним методом стабілізації.

Вплив дефектів на спектри поглинання

Дефекти можуть змінювати форму та положення краю поглинання. Найчастіше дефекти спричиняють появу хвоста Урбаха - експоненційного розширення краю поглинання в бік нижчих енергій. Це свідчить про наявність розташованих поблизу краю зони дефектних станів.

Вплив на поглинання включає: розмиття краю забороненої зони; появу слабких дозволених переходів у низькоенергетичній області; зміщення енергії E_g ; зменшення оптичного коефіцієнта α .

У хлоридних перовскітах вплив дефектів особливо важливий, оскільки вони суттєво впливають на локалізацію екситонів.

Оптичне випромінювання в галоїдних перовскітах часто прямо залежить від характеру дефектності.

Деякі типи дефектів сприяють формуванню STE, посилюючи широкосмугову фотолюмінесценцію. Це властиво матеріалам типу $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, де:

- вакансії Cl^- створюють потенціальні ями для самозахоплення екситонів;
- локальні деформації октаедрів знижують симетрію та сприяють радіаційній рекомбінації.

Таким чином, помірنا дефектність підсилює інтенсивність білого випромінювання.

Негативний вплив дефектів

Надмірна концентрація дефектів веде до:

- посилення безвипромінювальних каналів,
- зниження квантової ефективності,
- гасіння люмінесценції Ln^{3+} у легованих системах,
- зменшення часів життя збуджених станів.

Особливо це критично для Er^{3+} , Nd^{3+} та Eu^{3+} , оскільки внутрішньоелектронні переходи Ln^{3+} конкурують з дефектними пастками.

Термодинаміка утворення дефектів

Енергія утворення дефектів у галоїдних перовскітах зазвичай низька, через м'якість галогенідної решітки. Це означає, що:

- дефекти легко утворюються під час синтезу,
- їхня концентрація залежить від температури росту кристалів,

- охолодження впливає на співвідношення V_X та антиструктурних дефектів.

Низькотемпературний синтез часто призводить до збільшення вакансій Cl^- , тоді як високотемпературні методи — до впорядкування B^I/B^{III} -катіонів.

Вплив дефектів на перенесення енергії

У легованих перовскітах важливою характеристикою є перенесення енергії від матриці до домішки Ln^{3+} .

Дефекти можуть покращувати перенесення енергії, якщо вони сприяють локалізації STE-збудження поблизу Ln^{3+} , створюють канали ефективного захоплення енергії.

Погіршувати перенесення енергії, якщо вони конкурують з Ln^{3+} за енергію збудження, створюють пастки з глибокими безвипромінювальними станами.

Це пояснює важливість оптимізації концентрації дефектів під час синтезу матеріалів на основі Er^{3+} .

Методи контролю дефектів

Для зменшення негативних ефектів використовують такі підходи:

- синтез у герметичних умовах для зменшення втрат галогеніду;
- використання надлишку галогенідних солей;
- повільне охолодження для впорядкування B-сайтів;
- постсинтетична обробка (анілінг, галогенізація);
- пасивація поверхні нанокристалів.

Завдяки контролю дефектності можна суттєво покращити фотолюмінесцентні параметри та стабільність матеріалу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.

3.1. Синтез, методика та техніка експериментальних досліджень.

На основі огляду літератури зразки хлоридних подвійних перовскітів, таких як $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6$, були синтезовані за допомогою твердофазної техніки. Виходячи з підходу композиційного проектування, були підготовлені додаткові зразки $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6:0.1-x\text{Er}^{3+}; x\text{Sb}^{3+}$, $x = 0; 0.1; 0.05; 0.03$. Усі вихідні хімічні речовини були придбані комерційно: CsCl (99.99%, Aladdin), AgCl (99.5%, Aladdin), NaCl (99.99%, Aladdin), InCl_3 (99.99%, Aladdin) і SbCl_3 , ErCl_3 (99.99%, Aladdin). Для типового зразка $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6:0.1\text{Er}^{3+}$ було зважено 0.5144 г CsCl , 0.0873 г AgCl , 0.0534 г NaCl , 0.3032 г InCl_3 та 0.0417 г ErCl_3 за допомогою аналітичних лабораторних терезів із точністю до чотирьох знаків після коми. Потім суміші було перенесено у кварцові трубки, які були запаяні за залишкового тиску 0.133 Па. Синтез проводився у шахтній печі з контролем температури з точністю ± 5 К. Максимальна температура синтезу становила 870 К (швидкість нагріву - 10 К/год), відпалювання протягом 24 годин, швидке охолодження за вимкненої печі. Після першого етапу синтезу було необхідно повторити процедуру після подрібнення сплавів у порошок. Після нагрівання до 870 К і відпалювання протягом 10 годин зразки загартовували у 25%-му водному розчині NaCl .

Отримані сплави: ($\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6$; Cl6 - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Cl}_6$; Cl7 - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Sb}_{0.09}\text{Er}_{0.01}\text{Cl}_6$; Cl8 - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Sb}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{Cl}_6$; Cl9 - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Sb}_{0.03}\text{Er}_{0.07}\text{Cl}_6$) досліджували методом рентгенівської порошкової дифракції (XRD)

(порошковий дифрактометр, CuK α -випромінювання, 10–120°, крок сканування 0.05°).

Для реєстрації сигналів Рамана використовувався спектрометр MDR-23, оснащений охолоджуваним CCD-детектором iDus 420 Andor (Велика Британія). Сигнали Рамана збуджувалися за допомогою твердотільних лазерних ліній (λ_{exc} 's) на 457, 532 і 671 нм. Потужність лазера на поверхні зразка була меншою за 10³ Вт/см², щоб запобігти будь-яким термічним модифікаціям зразків. Спектральна роздільна здатність для всіх довжин хвиль збуджувального випромінювання не перевищувала 4 см⁻¹ і визначалася за шириною фононного піку Si монокристалу. Положення фононного піку Si на 520.5 см⁻¹ використовувалося як еталон для визначення положення піків у спектрах Рамана, зареєстрованих при різних λ_{exc} 's.

Форму та розміри перовскітних кристалів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific). Розподіл елементів визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Спектри поглинання записували на UV-Vis спектрофотометрі Shimadzu UV-2600. Для вимірювання спектрів випромінювання та збудження зразків використовувався флуоресцентний спектрометр Hitachi F-4600. ФЛ-спектри у ближньому ІЧ-діапазоні вимірювали за допомогою монохроматора MDR-204. Вихідний сигнал реєстрували фотодатчиками Si і PbS. Для збудження фотолюмінесцентних речовин використовувалося лазерне випромінювання з довжиною хвилі 805 нм.

Результати рентгенівської дифракції

Усі синтезовані галюїдні подвійні перовскіти належать до просторової групи Fm-3m з параметрами ґратки: $a = 10.4806(2)$ Å для

$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $a = 10.5114(2) \text{ \AA}$ для $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ та $a = 10.5359(2) \text{ \AA}$ для зразка $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ (Рис. 3.1, Табл. 3.1, 3.2, 3.3, Додаток А, Б, В).

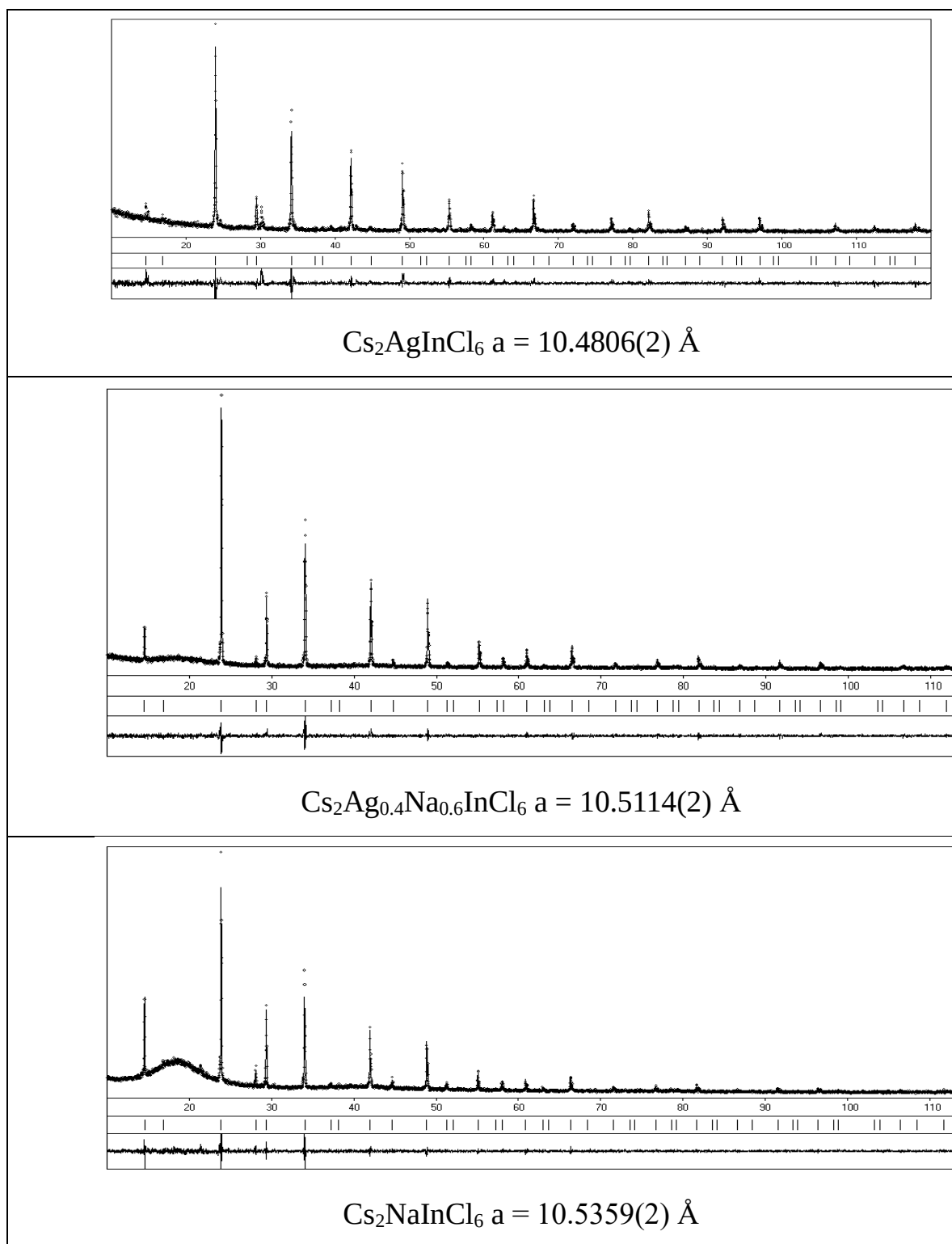


Рис. 3.1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна) та різницева (нижня шкала) дифрактограми для галоїдних подвійних перовскітів

У $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ катіони Na^+ частково заміщують катіони Ag^+ у позиціях В^I структури галоїдних подвійних перовскітів. Це видно за інтенсивністю піку [111], яка зростає зі збільшенням кількості натрію від 0 до 1.

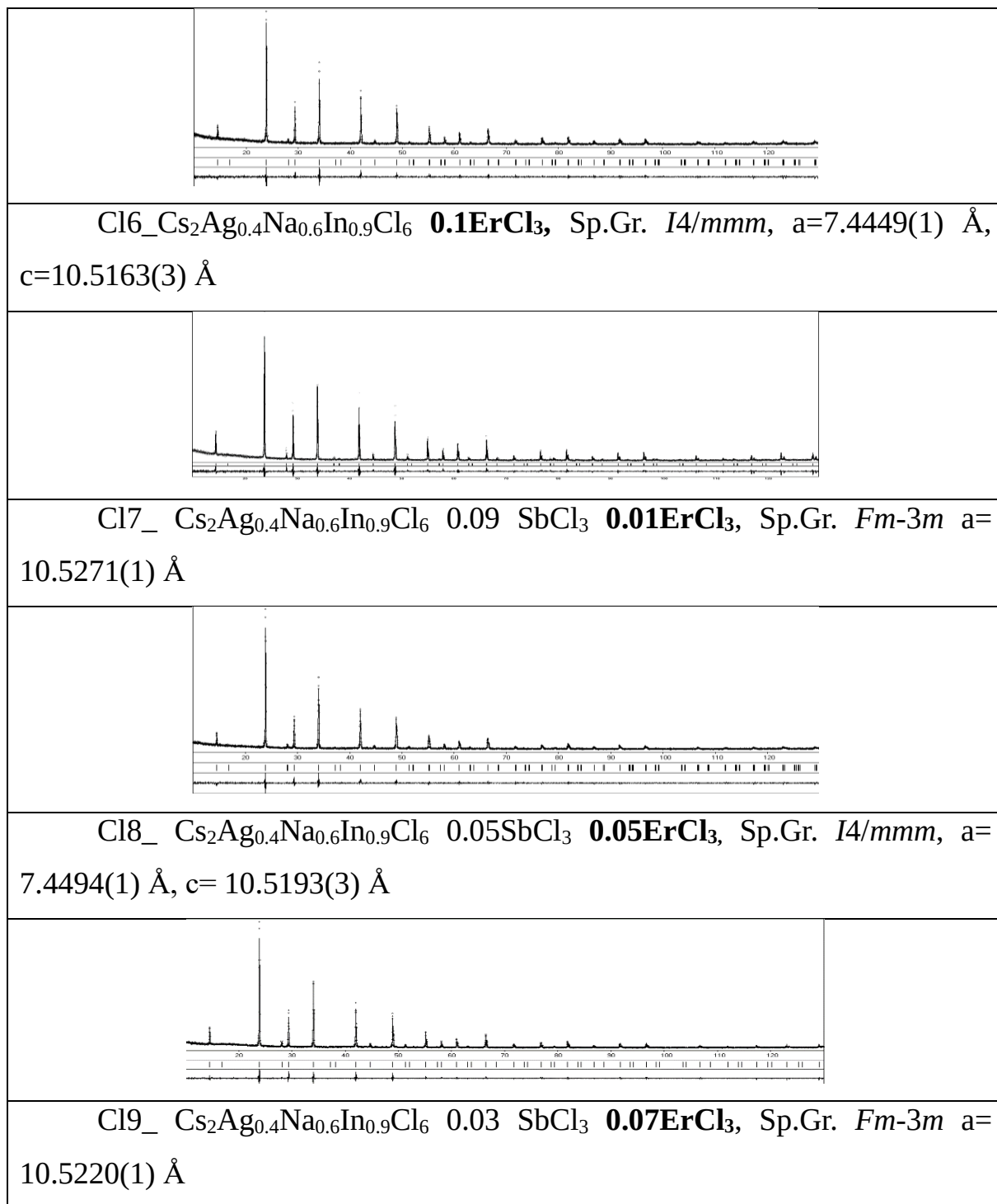


Рис. 3.2. Порошкові рентгенівські дифракційні картини всіх синтезованих зразків

У зразку $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, окрім дифракційних піків галоїдних подвійних перовскітів, що містять срібло, присутні також сторонні піки, які відповідають AgCl .

На Рис. 3.2. наведені порошкові рентгенівські дифракційні рентгенівські спектри всіх синтезованих зразків (6Cl, 7Cl, 8Cl, 9Cl).

Зразки рентгенівської дифракції узгоджуються з теоретичними спектрами галоїдних подвійних перовскітів з кубічною просторовою групою Fm-3m . Легування Er^{3+} та Sb^{3+} не призводить до помітного зсуву піків рентгенівської дифракції через малу кількість домішок.

Для дослідження кристалічних структур срібло- та натрійвмісного галоїдного подвійного перовскіта $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$, а також Sb^{3+} та/або Er^{3+} -легованих $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6 0.1\text{ErCl}_3$ (6Cl) і $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6 0.09\text{SbCl}_3 0.01\text{ErCl}_3$ (7Cl) було відібрано їхні монокристали під мікроскопом, придатні для подальших досліджень. Аналіз hkl-індексів рефлексів вказав на кубічну сингонію, S.G. Fm-3m , у якій виконували уточнення структур. Отримані результати наведені в Таблицях 3.4, 3.5, 3.6, (Додаток Г, Д, Е).

Розраховані міжатомні відстані та координаційні числа (C.N.) атомів у структурах наведені в Таблиці 3.7 (Додаток Ж). Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів (Ag^+ (115 пм), Na^+ (102 пм), In^{3+} (80 пм), Er^{3+} (89 пм), Sb^{3+} (76 пм)) [32]. Як видно, Er^{3+} присутній у кристалах у малих кількостях, і більший розмір іонного радіуса Er^{3+} може бути можливою причиною цього. Іони Sb^{3+} мають більшу схильність входити у структуру галоїдних подвійних перовскітів через схожі розміри Sb^{3+} та In^{3+} при їхній октаедричній координації.

Кубічна комірка зразка 7Cl представлена на рис. 3.3. та побудована з октаедрів $[\text{M1Cl}_6]$ і $[\text{M2Cl}_6]$, де $\text{M1} = 16\% \text{ Ag} + 84\% \text{ Na}$, $\text{M2} = 90\% \text{ In} + 9\% \text{ Sb} + 1\% \text{ Er}$. Очікувана безсвинцева структура подвійного перовскіту

$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6 \cdot 0.09\text{SbCl}_3 \cdot 0.01\text{ErCl}_3 \cdot (7\text{Cl})$ є мережею октаедрів, що спільно використовують вершини: суміш M1 (помаранчеві октаедри) займає позицію VI, а суміш M2 (червоні октаедри) позицію V^{III} , при цьому моновалентні катіони Cs займають решту порожнин (темно-сірі кулі).

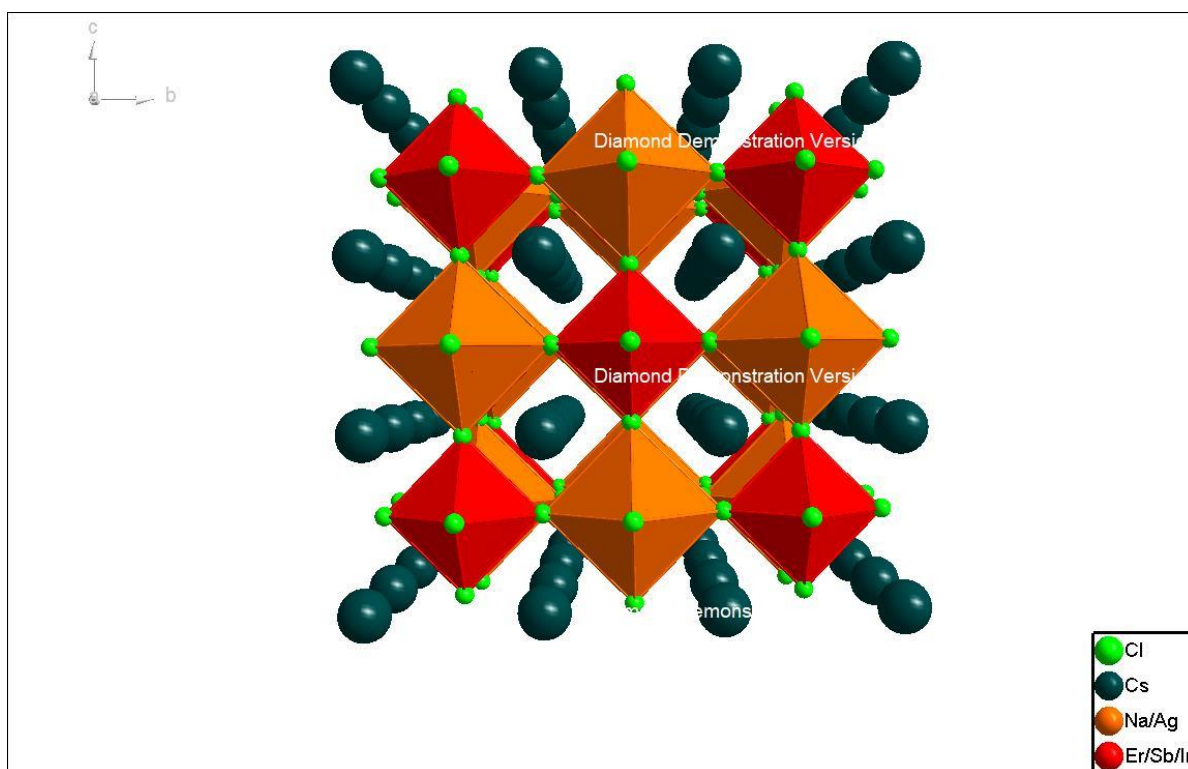


Рис. 3.3. Очікувана безсвинцева структура подвійного перовскіту $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$.

3.2. Спектри випромінювання хлоридних перовскітів легованих ербієм.

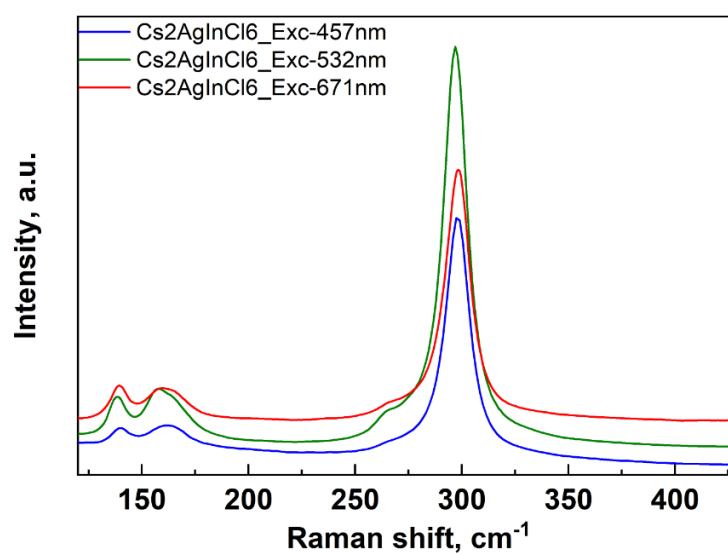
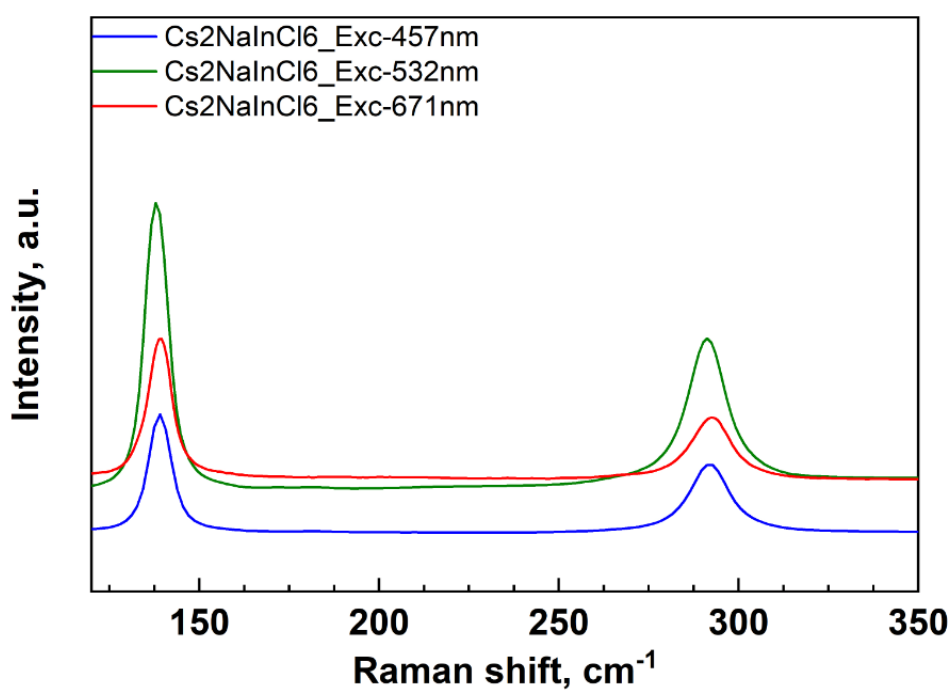
Отримане з аналізу EDS співвідношення елементів (Табл. 3.8) підтверджує розрахунок кристалічної структури галоїдних подвійних перовскітів (Табл. 3.4, 3.5, Додаток Г, Д). Оскільки концентрації домішок Sb^{3+} та Er^{3+} є малими, кількісна оцінка концентрацій домішок за EDS є менш

надійною. Проте дані елементного картування показують, що домішки рівномірно розподілені по всьому порошку (Рис. 3.4. а, b, Додаток 3). Раман-спектри $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (рис. 3.5), $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ (рис. 3.6.) та $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ (рис. 3.7.) були отримані з використанням лазерного випромінювання з різними довжинами хвиль — 457, 532 та 671 нм.

Таблиця 3.8. Шихтовий та аналітичний склад отриманих зразків

Composition	Cs (at.%)	Ag (at.%)	Na (at.%)	In (at.%)	Sb (at.%)	Er (at.%)	Cl (at.%)
Cl6_ $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}$ $\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6$ 0.1ErCl_3	2.24 (2.00)	0.37 (0.40)	0.79 (0.60)	1.03 (0.90)	0	0 (0.10)	5.56 (6.00)
Cl7_ $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}$ $\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6$ 0.09SbCl_3 0.01ErCl_3	2.25 (2.00)	0.05 (0.40)	0.87 (0.60)	0.95 (0.90)	0 (0.09)	0 (0.01)	5.88 (6.00)
Cl8_ $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}$ $\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6$ 0.05SbCl_3 0.05ErCl_3	2.34 (2.00)	0.35 (0.40)	0.42 (0.60)	1.01 (0.90)	0 (0.05)	0 (0.05)	5.89 (6.00)

Значення в дужках розраховані на основі шихтового складу. Похибка методу EDAX не перевищує 0,2 %.

Рис. 3.5. Раман-спектр $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Рис. 3.6. Раман-спектр $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$

Варто зазначити, що згідно з правилами відбору для подвійних перовскітів типу $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_6$, Раман-спектри демонструють чотири вібраційні моди: $\text{A}_{1\text{g}}$, E_{g} та $2\text{F}_{2\text{g}}$ [33].

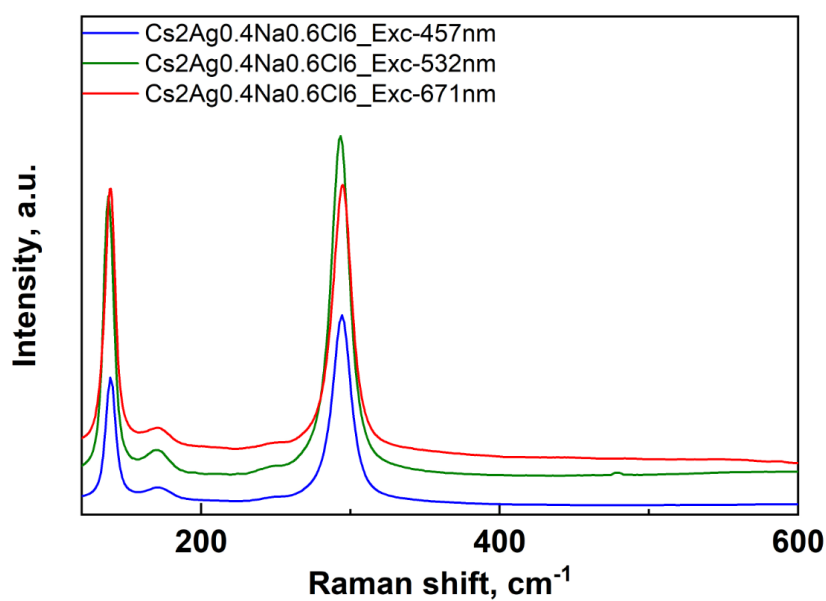


Рис. 3.7. Раман-спектр $\text{Cs}_2\text{AgNaInCl}_6$

Нормовані Раманівські спектри $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (крива 1), $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ (крива 3) та $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ (крива 2), отримані при лазерному збудженні з довжиною хвилі 457 нм, наведені на Рис. 3.8.

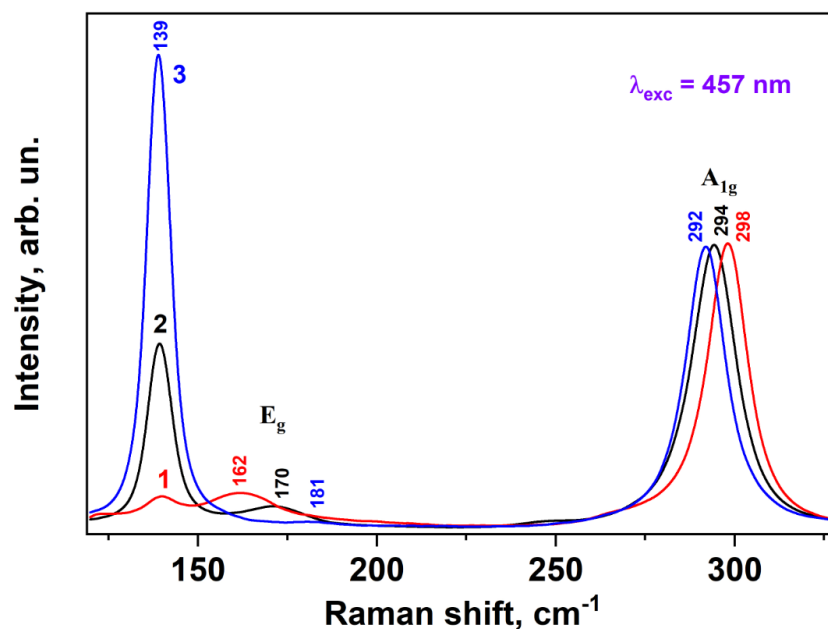


Рис.3.8. Раман-спектр 457 нм галоїдного подвійного перовскіта

Через подібну кристалічну структуру вібраційні моди для галоїдних подвійних перовскітів можна порівнювати. Один з вібраційних станів (F_{2g}) з низькою частотою F_{2g}^L відповідає коливанню атомів Cs у октаедричному просторі. Інший режим F_{2g} , з високою частотою F_{2g}^{ln} , відноситься до режиму дихання. Вібраційний режим A_{1g} відповідає повністю симетричному розтягувальному режиму, а E_g — асиметричному розтягувальному режиму. Смуги, що відповідають вібраційній моді A_{1g} з частотами 292, 294 та 298 см^{-1} , присутні у раманівських спектрах перовскітів $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ та $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$. Оскільки іони, розташовані в центрах октаедрів (Ag, Na та In), практично не здійснюють коливань через повністю симетричний октаедр (Табл. 3.3, 3.7, Додаток Б, Ж), заміщення важкого іона Ag легшим Na не впливає на частоту A_{1g} -вібраційний режим. Водночас різниця іонних радіусів Ag (115 пм) та Na (102 пм) [32] зумовлює такі константи сил, які визначають частоту вібраційної моди A_{1g} . У $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$, який має приблизно рівні кількості Ag та Na атомів, частотна позиція смуги A_{1g} є проміжною між $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ та $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$. У випадку асиметричного розтягувального режиму E_g атомні маси (Ag (107.9), Na (22.9)) відіграють вирішальну роль, і мода E_g для $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Положення дихальних режимів F_{2g}^{ln} для різних перовскітів дорівнюють 139 см^{-1} , тоді як їх інтенсивність суттєво відрізняється. Оскільки подібне співвідношення інтенсивностей мод спостерігається при збудженні Раманівських спектрів довжинами хвиль 532 та 671 нм, вплив резонансних ефектів на інтенсивності режимів можна відкинути. Тому ймовірно, що осциляторні сили для вібраційних мод різних перовскітів суттєво відрізняються.

На Рис. 3.9. наведено раманівські спектри 6Cl ($\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Cl}_6$) та 8Cl ($\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Er}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Cl}_6$), отримані

під збудженням лазером 457 нм. Присутні режими (130 см^{-1} , 270 см^{-1}), які можна пояснити включенням Sb^{3+} у кристалічну структуру.

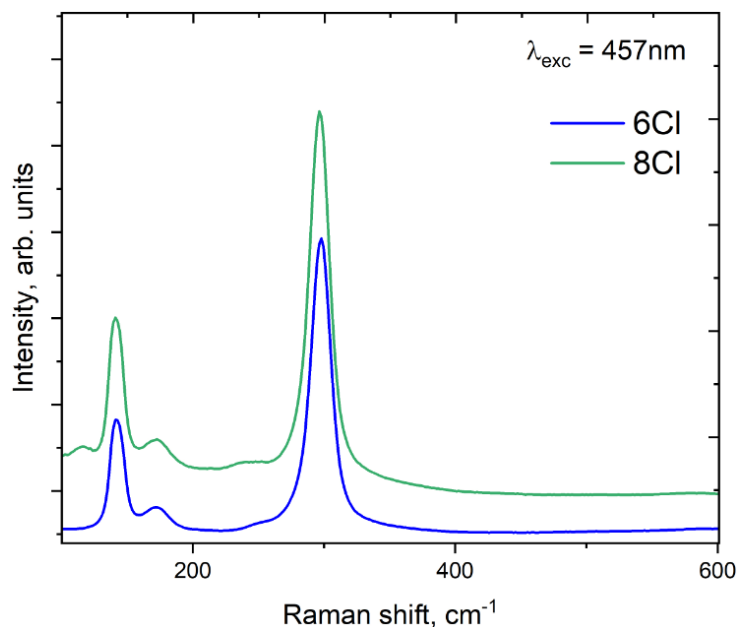


Рис. 3.9. Раман-спектр 457нм 6Cl, 8Cl

На Рис. 3.10. наведено раманівські спектри $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ (крива 1) та $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Cl}_6$ (крива 2), отримані при лазерному збудженні 532 нм. Спектр перовскіту, легованого ербієм, суттєво відрізняється від спектра нелегованого зразка. Усі моди в області $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ спричинені радіаційними переходами електронів у f-оболонці Er^{3+} . Включення іонів до ґратки $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ призводить до розщеплення термів ербію кристалічним полем навіть за кімнатної температури [34]. Вимірювання спектра у ширшому діапазоні показує, що спостерігається ФЛ ербію (див. вставку до Рис. 3.10.). Наш висновок підтверджується тим, що такі ж спектри були отримані для інших Er^{3+} -легованих зразків 6Cl та 8Cl (див. Рис. 3.11.).

Отже, отримані раманівські режими підтверджують легування Sb^{3+} та Er^{3+} у матриці ($\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$) з відповідним впливом на нормальні режими коливань.

Отримані зразки (Рис. 3.12. а) були досліджені під освітленням із різними довжинами хвиль (Рис. 3.12 b, c).

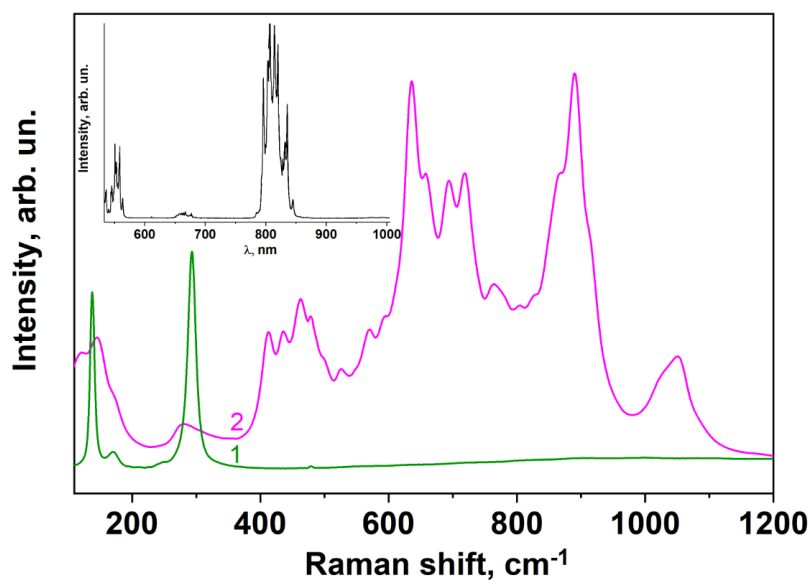


Рис. 3.10. $\text{Cs}_2\text{AgNaInCl}_6$, 7Cl, 532nm

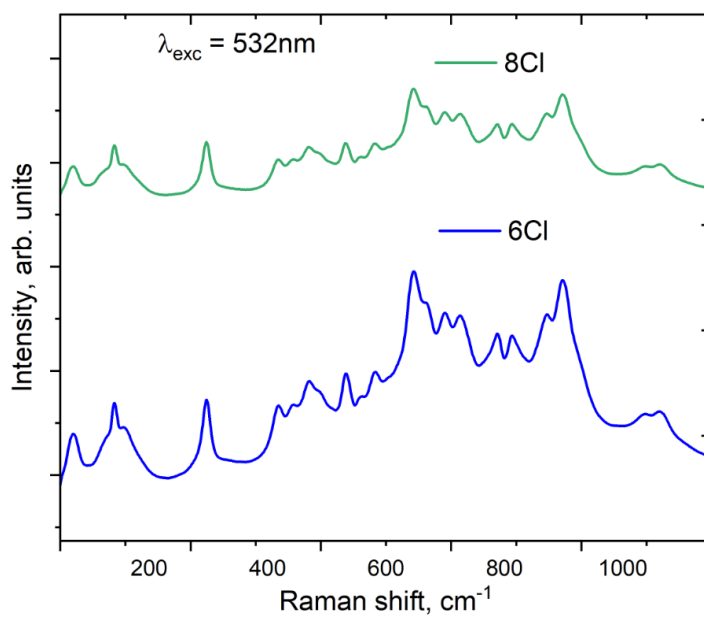


Рис. 3.11. Раман-спектр 532nm, 6Cl, 8Cl

Отже, отримані раманівські режими підтверджують легування Sb^{3+} та Er^{3+} у матриці $(\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6)$ з відповідним впливом на нормальні режими коливань.

Отримані зразки (Рис. 3.12. а) були досліджені під освітленням із різними довжинами хвиль (Рис. 3.12 b, c).

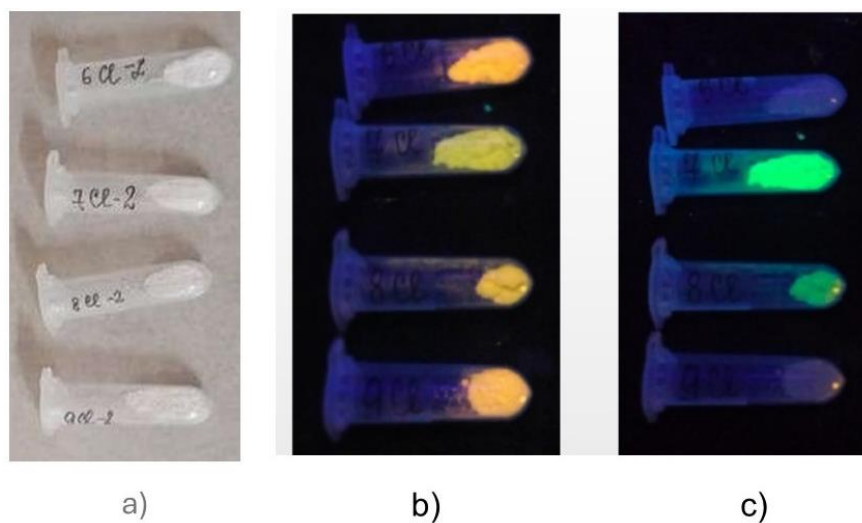


Рис.3.12. а), b), c). Фотолюмінесценція галоїдних подвійних перовскітів різного компонентного складу

Зразки на основі $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$ галоїдних подвійних перовскітів продемонстрували яскраву люмінесценцію у видимому діапазоні. Щоб це дослідити, було виміряно спектри оптичного поглинання зразків 6Cl, 7Cl, 8Cl і 9Cl у діапазоні 200–800 нм (Рис. 3.13.).

Зразок 6Cl характеризується найбільшим «вікном прозорості», для якого край оптичного поглинання знаходиться в ультрафіолетовому спектральному діапазоні (~300 нм). Спектри поглинання змінюються суттєво після включення домішки Sb^{3+} (7Cl) і зміщуються до довших довжин хвиль (~400 нм).

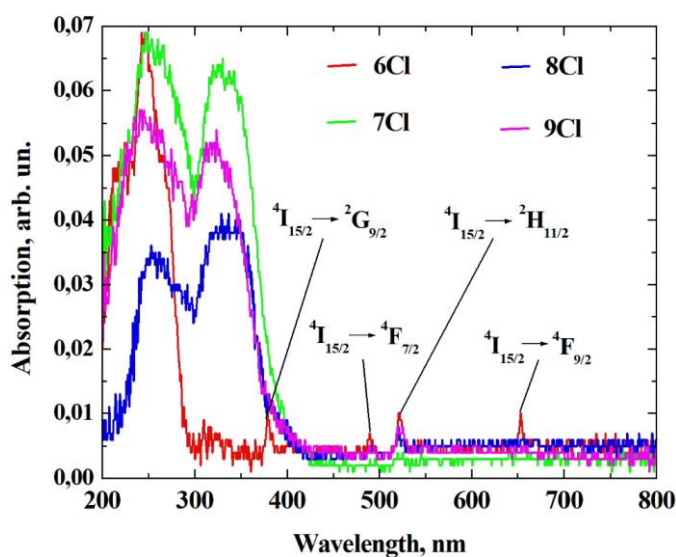


Рис.3.13. Спектри поглинання галоїдних подвійних перовскітів
(нумерація зразків відповідає таблиці 3.8)

На додаток до поглинання на краю зони були зафіксовані нові особливості поглинання при довжинах хвиль понад 260 нм. Згідно з оглядом літератури, нові поглинання можуть бути пов'язані з переходами $5s^2 \rightarrow 5s^1p^1$ октаедрів $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. Основний стан — це $^1\text{S}_0$ ($5s^2$), а збуджені стани — $^1\text{P}_1^*$, $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1^*$, $^3\text{P}_2$, що відповідають $5s^1p^1$. Знак «*» вказує на спін-орбітальне змішування між збудженими станами $^1\text{P}_1$ і $^3\text{P}_1$, яке є значним для іонів Sb^{3+} із великим атомним номером [35–37]. Відомо, що перехід $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$ є забороненим, тоді як перехід $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ стає частково дозволеним через спін-орбітальне змішування (А-смуга, максимум поглинання ~ 320 нм). Перехід $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ є забороненим, але коливання ґратки можуть робити його дозволеним, і тоді він називається В-смугою (максимум поглинання ~ 270 нм) [36]. Нарешті, перехід $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1^*$ є дозволеним (С-смуга, максимум поглинання ~ 250 нм) для Sb^{3+} в октаедричних позиціях перовскітів 6Cl, 7Cl, 8Cl, 9Cl (Табл. 3.5-3.7, Додаток Д-Ж).

Додатково були зафіксовані вузькі смуги поглинання з максимумами при 380, 490, 525, 665 нм, які відповідають переходам

$^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ у f-оболонці іонів Er^{3+} . Зі збільшенням вмісту ербію (зразки 8Cl, 9Cl) відбувається зворотний процес — невелике зміщення краю поглинання в ультрафіолетову область (~380 нм).

Для кращого розуміння механізму збудження були отримані спектри збудження ФЛ при довжині хвилі випромінювання 805 нм для зразків, легованих Er^{3+} (6Cl), та співлегованих $Sb^{3+}-Er^{3+}$ $Cs_2Ag_{0.4}Na_{0.6}InCl_6$ (7Cl, 8Cl, 9Cl). У спектрах збудження ФЛ присутні дві особливості при 322 нм і 335 нм (Рис. 3.14).

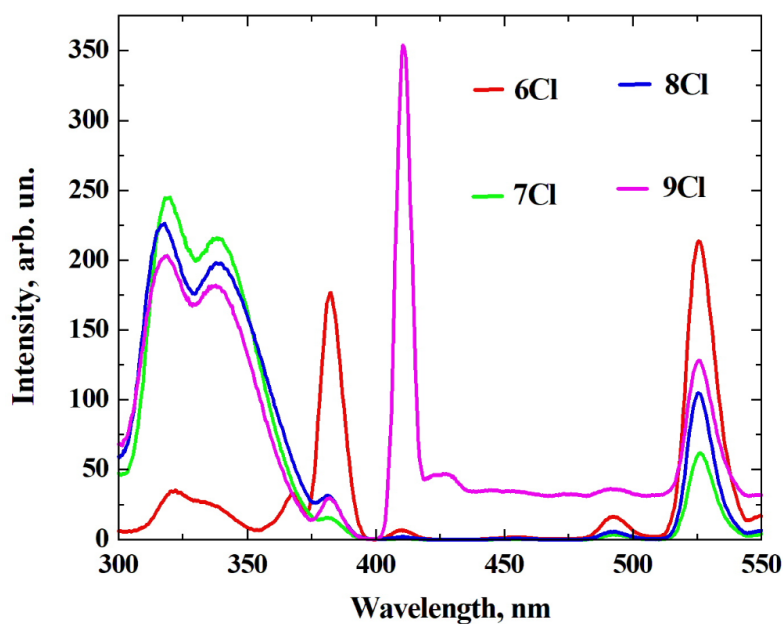


Рис. 3.14. Спектр збудження галоїдних подвійних перовскітів (нумерація зразків відповідає таблиці 3.8)

Подібні дві особливості при збудженні А-смуги Sb^{3+} були виявлені в попередніх роботах і пов'язані з включенням Sb^{3+} у кристалічну структуру $Cs_2Ag_{0.4}Na_{0.6}InCl_6$ [36, 38, 39]. Інші інтенсивні, але вузькі смуги при 380, 410, 525 нм зумовлені збудженням іонів Er^{3+} .

Можливе перенесення енергії між перовскітними кристалами та іонами ербію, а також вплив цього процесу на механізм і ефективність

випромінювання становлять значний інтерес. Для цього були досліджені ФЛ-властивості зразків при збудженні 320 нм (згідно з Рис. 3.14., це найбільш ефективна довжина хвилі для збудження перовскіту) та 805 нм (довжина хвилі збудження іонів ербію).

На Рис. 3.15. наведено спектри випромінювання галоїдних подвійних перовскітів, отримані при збудженні 320 нм.

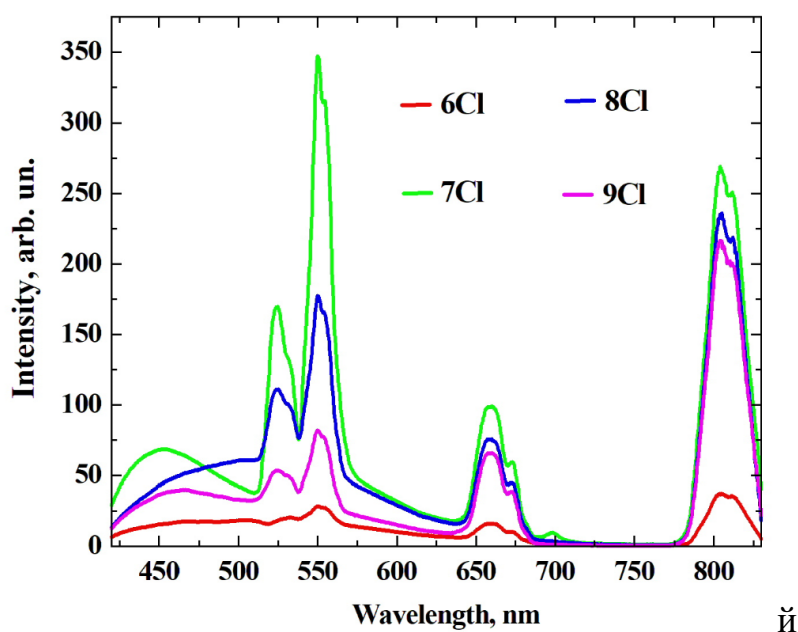


Рис. 3.15. Спектри ФЛ галоїдних подвійних перовскітів при збудженні світлом із довжиною хвилі 320 нм (нумерація зразків відповідає таблиці 3.8)

Широка смуга від 420 до 620 нм відповідає випромінюванню галоїдних подвійних перовскітів і узгоджується з літературними даними [19, 21]. Крім того, інтенсивні фотолюмінісцентні смуги з максимумами при 525, 550, 665, 805 нм відповідають переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ у f-оболонці йонів Er^{3+} . «Синя» фотолюмінісцентна смуга отримана від випромінювання Sb^{3+} -легованих

галоїдних подвійних перовскітів (максимум при 450 нм), а «зелена» і «червона» — через випромінювання Er^{3+} .

Спектри стоксівських фотолюмінісцентних зразків, легованих Er^{3+} , при збудженні 805 нм були виміряні (Рис. 3.16.). Встановлено, що найінтенсивнішим є смуга фотолюмінесценції у ближньому інфрачервоному діапазоні випромінювання з максимумом при 1540 нм (перехід $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Спочатку при включенні Er^{3+} інтенсивність фотолюмінісцента зростає (зразок 7Cl), але потім зменшується зі збільшенням концентрації Er^{3+} (зразки 8Cl, 9Cl). Це пов'язано з явищем концентраційного гасіння внаслідок збільшення ймовірності передавання енергії між йонами Er^{3+} та безвипромінювальних переходів. Така ж концентраційна залежність інтенсивності ФЛ спостерігалась у спектрах при збудженні 320 нм (Рис. 3.15.).

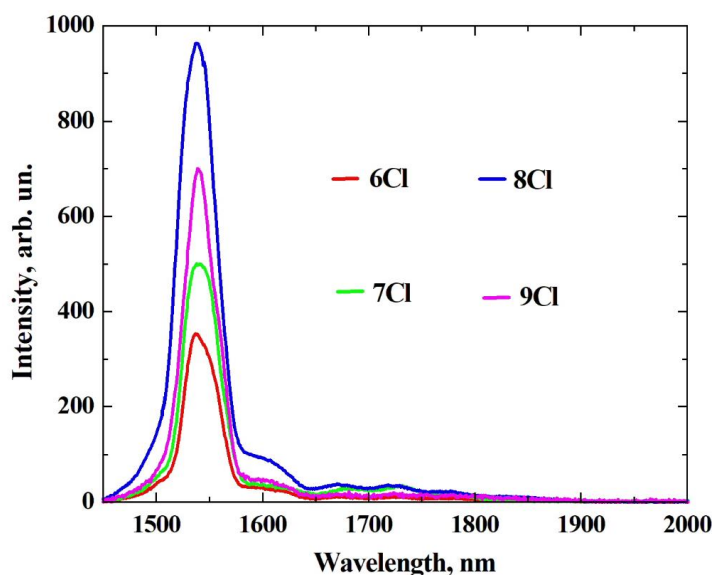


Рис. 3.16. Спектри ФЛ при збудженні зразків довжиною хвилі 805 нм
(нумерація зразків відповідає таблиці 3.8)

Механізм випромінювання можна описати так: поглинання у А-, В- та С-смугах домішками Sb^{3+} призводить до інтенсивного синього випромінювання Sb^{3+} при 450 нм, а також до випромінювання Er^{3+} у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах. У результаті перенесення енергії між іонами Sb^{3+} та Er^{3+} останні переходять у збуджений стан $^2\text{H}_{11/2}$ (Рис. 18). Крім того, у результаті безвипромінювальної багатофононної релаксації іони ербію можуть переходити до станів $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ та $^4\text{I}_{9/2}$. Через переходи іонів Er^{3+} із зазначених збуджених станів до основного стану виникає фотолумінісценція у видимому та ближньому ІЧ-діапазонах (Рис. 3.17.).

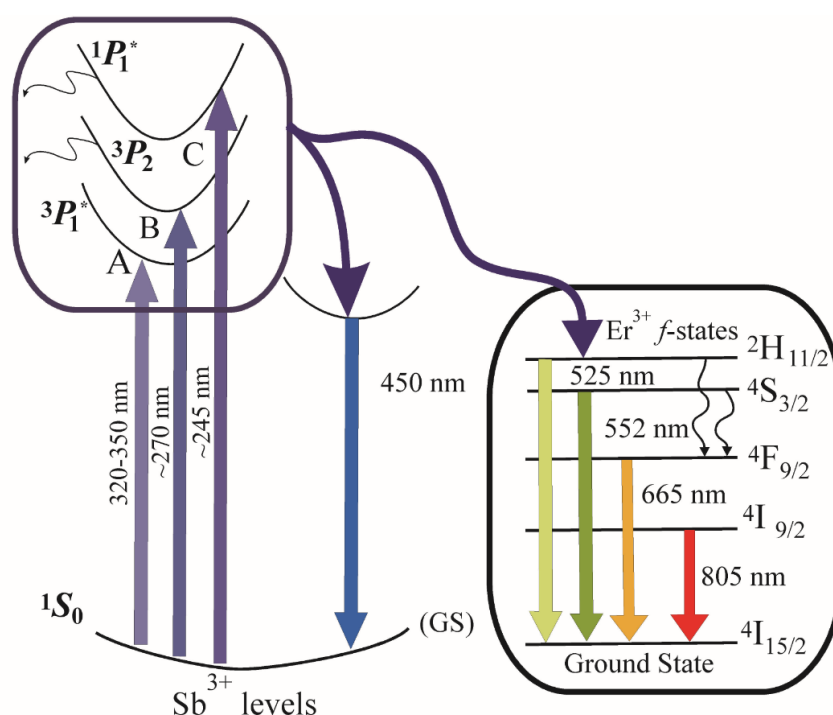


Рис. 3.17. Ілюстрація механізму перенесення енергії від іонів Sb^{3+} до Er^{3+} та відповідних випромінювальних переходів у подвійних галоїдних перовскітах.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі теоретично й експериментально досліджено світловипромінюючі матеріали на основі хлоридних подвійних перовскітів, легованих іонами ербію, з метою з'ясування особливостей їхньої кристалічної будови, оптичних і фотолюмінесцентних властивостей, а також можливостей їх практичного застосування в оптоелектроніці та фотоніці.

На основі аналізу літературних джерел узагальнено сучасні уявлення про кристалохімію неорганічних галоїдних подвійних перовскітів типу $A_2B^IVB^{III}X_6$. Показано, що завдяки гнучкій катіонній та аніонній підстановці, можливості впорядкування В-позицій та широкому діапазону ширини забороненої зони ці матеріали є перспективною безсвинцевою альтернативою традиційним свинцевим перовскітам. Детально розглянуто взаємозв'язок між структурними параметрами (просторова група, типи октаедричного впорядкування, деформації $[BX_6]$ -октаедрів) та оптичними характеристиками, зокрема положенням краю поглинання та типом міжзонних переходів.

Систематизовано відомості про оптичні, фотоелектричні та фотолюмінесцентні властивості галоїдних перовскітів. Показано, що спектри поглинання хлоридних подвійних перовскітів характеризуються широкою забороненою зоною та крутим краєм поглинання в УФ-області, тоді як легування іонами рідкісноземельних елементів та р-блокових іонів (Sb^{3+} , Bi^{3+}) призводить до появи додаткових смуг у видимому діапазоні. Окремо проаналізовано механізми широкосмугової фотолюмінесценції, зумовленої самозахопленими екситонами, та вузькосмугового випромінювання домішкових центрів Ln^{3+} , зокрема Er^{3+} . Показано, що дефекти кристалічної ґратки (вакансії галоїдів, антиструктурні дефекти, поверхневі стани) відіграють подвійну роль: можуть як підсилювати STE-випромінювання, так і спричиняти безвипромінювальні втрати та концентраційне гасіння.

Досліджено спектри оптичного поглинання зразків 6Cl, 7Cl, 8Cl і 9Cl. Встановлено, що легування Sb^{3+} призводить до появи інтенсивних смуг,

пов'язаних з переходами $5s^2 \rightarrow 5s^15p^1$ у комплексах $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ (А-, В- та С-смуги), а також до зміщення краю поглинання у бік довших хвиль. Наявність вузьких смуг поглинання в областях 380–665 нм відповідає f–f переходам у іонах Er^{3+} . Зі збільшенням концентрації ербію спостерігається незначне зворотне зміщення краю поглинання в УФ-діапазон, що пов'язано зі зміною локального оточення В-позицій.

Дослідження фотолюмінесценції показали, що нелеговані хлоридні подвійні перовскіти проявляють широкосмугове випромінювання в області 420–620 нм, зумовлене самозахопленими екситонами. У Sb^{3+} -легованих зразках формується інтенсивна «синя» смуга з максимумом біля 450 нм, тоді як включення Er^{3+} призводить до появи характерних вузьких ліній у видимому (525, 550, 665 нм) та ближньому інфрачервоному (805, 1540 нм) діапазонах, що відповідають переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ та $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Спектри збудження ФЛ продемонстрували ефективне поглинання як у А-смугі Sb^{3+} (~320 нм), так і на резонансних довжинах хвиль ербію, що свідчить про наявність механізму перенесення енергії від матриці та Sb^{3+} -центрів до 4f-рівнів Er^{3+} .

У роботі показано, що співлегкування Sb^{3+} та Er^{3+} забезпечує мультимодальне світіння: широка STE- та домішкова емісія Sb^{3+} у видимому діапазоні поєднується з вузькосмуговим видимим та потужним ближнім ІЧ-випромінюванням іонів Er^{3+} . Встановлено, що за оптимальної концентрації ербію (зразок 7Cl) інтенсивність фотолюмінесценції на 1540 нм максимальна, тоді як подальше збільшення вмісту Er^{3+} призводить до концентраційного гасіння через зростання ймовірності безвипромінювальних переходів між сусідніми іонами. Аналогічна концентраційна залежність спостерігається й у спектрах ФЛ при УФ-збудженні.

Хлоридні подвійні перовскіти $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$, леговані Sb^{3+} та Er^{3+} , є перспективними світловипромінюючими матеріалами для створення стабільних джерел випромінювання, які охоплюють видимий та ближній інфрачервоний

діапазони, зокрема в області 1540 нм, важливій для телекомунікаційних застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells>
2. H. J. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*. **2019**, 358, 739-744. DOI: [10.1126/science.aam6323](https://doi.org/10.1126/science.aam6323)
3. Y. Zhang, W. Zhang, Y. Ye, K. Li, X. Gong, Ch. Liu CsPbBr₃ nanocrystal-embedded glasses for luminescent solar concentrators. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2022**, 238, 111619. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111619>
4. Q. Sun, W. Yin, S. Wei Searching stable perovskite solar cell materials using high-throughput calculations, experiments and machine learning. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, **8**, 12012-12035. DOI: 10.1039/D0TC02231D
5. A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, **2016**, 15, 247–251. <https://www.nature.com/articles/nmat4572>
6. <https://www.eea.europa.eu/ims/heavy-metal-emissions-in-europe>
7. P. Vishnoi, R. Seshadri, A. K. Cheetham Why are Double Perovskite Iodides so Rare? *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 11756-11764. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c02870
8. Y. Liu, A. Nag, L. Manna, Zh. Xia Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgInCl₆. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 11592– 11603. <https://doi.org/10.1002/anie.202011833>
9. O. Stroyuk, O. Raievska, J. Hauch, Ch. J. Brabec Doping/Alloying Pathways to Lead-Free Halide Perovskites with Ultimate Photoluminescence Quantum Yields. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202212668 <https://doi.org/10.1002/anie.202212668>
10. Y. Wu, X. Li, H. Zeng Lead- Free Halide Double Perovskites: Structure, Luminescence, and Applications *Small Struct.*, **2021**, 2, 2000071. DOI: 10.1002/sstr.202000071

11. Zh. Chunli, G. Yuan, T. Wang, J. Qiu An Er^{3+} Doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ Lead-Free Double Perovskite with Efficient Broadband Visible to Near-Infrared Emission and Multimodal Upconversion Luminescence *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 9011–9018 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c02321>
12. Q. Sun, W.-J. Yin Thermodynamic Stability Trend of Cubic Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 14905. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09379>
13. W. Ning, F. Gao Structural and Functional Diversity in Lead-Free Halide Perovskite Materials. *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1900326. <https://doi.org/10.1002/adma.201900326>
14. M.-M. Yao, L. Wang, J.-S. Yao, K.-H. Wang, C. Chen, B.-S. Zhu, J.-N. Yang, J.-J. Wang, W.-P. Xu, Q. Zhang, H.-B. Yao Design Optimization of Lead-Free Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6\text{:Bi}$ Nanocrystals with 11.4% Photoluminescence Quantum Yield. *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8, 1901919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00410>
15. T.-Y. Tang, X.-H. Zhao, D.-Y. Hu, Q.-Q. Liang, X.-N. Wei, Y.-L. Tang Theoretical exploration of mechanical, electronic structure and optical properties of aluminium based double halide perovskite. *RSC Adv.*, **2022**, 12, 10209–10218. DOI: 10.1039/d2ra01216b
16. D. Manna, T. K. Das, A. Yella, Tunable and Stable White Light Emission in Bi^{3+} -Alloyed $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Double Perovskite Nanocrystals. *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 10063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02973>
17. R. Zeng, L. Zhang, Y. Xue, B. Ke, Z. Zhao, D. Huang, Q. Wei, W. Zhou, B. Zou Highly Efficient Blue Emission from Self-Trapped Excitons in Stable Sb^{3+} -Doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ Double Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, 11, 2053. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00330>
18. J. Luo, X. Wang, S. Li, J. Liu, Y. Guo, G. Niu, L. Yao, Y. Fu, L. Gao, Q. Dong, C. Zhao, M. Leng, F. Ma, W. Liang, L. Wang, S. Jin, J. Han, L. Zhang, J. Etheridge, J. Wang, Y. Yan, E. H. Sargent, J. Tang Efficient and stable

- emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites. *Nature*, **2018**, 563, 541. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0691-0>
19. Q. Hu, G. Niu, Z. Zheng, S. Li, Y. Zhang, H. Song, T. Zhai, J. Tang Tunable Color Temperatures and Efficient White Emission from $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ Double Perovskite Nanocrystals. *Small*, **2019**, 15, 1903496. <https://doi.org/10.1002/sml.201903496>
 20. J. Nie, B. Zhou, S. Fang, H. Zhong, H. Li, Y. Shi Efficient Multicolor and White Photoluminescence in Erbium- and Holmium-Incorporated $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6\text{:Sb}^{3+}$ Double Perovskites. *Chem. Mater.*, **2022**, 34, 6288–6295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00333>
 21. X. Li, W. Li, M. Xia, Ch. Liu, N. Li, Z. Shi, Y. Xu, X. Zhang Facile Melting-Crystallization Synthesis of $\text{Cs}_2\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InCl}_6\text{:Bi}$ Double Perovskites for White Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 5040–5047. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03996>
 22. Y. Tang, L. Gomez, M. van der Laan, D. Timmerman, V. Sebastian, Ch.-Ch. Huang, T. Gregorkiewicz, P. Schall Room temperature synthesis and characterization of novel lead-free double perovskite nanocrystals with a stable and broadband emission. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 158–163 <https://doi.org/10.1039/D0TC04394J>
 23. H. Tang, Y. Xu, X. Hu, Q. Hu, T. Chen, W. Jiang, L. Wang, W. Jiang Lead-Free Halide Double Perovskite Nanocrystals for Light-Emitting Applications: Strategies for Boosting Efficiency and Stability. *Adv Sci.*, **2021**; 8, 2004118. doi: 10.1002/advs.202004118.
 24. W. Lee, S. Hong, S. Kim Colloidal Synthesis of Lead-Free Silver-Indium Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Nanocrystals and Their Doping with Lanthanide Ions. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 2665. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12146>

- 25.H. Arfin, J. Kaur, T. Sheikh, S. Chakraborty, A. Nag, Bi³⁺-Er³⁺ and Bi³⁺-Yb³⁺ Codoped Cs₂AgInCl₆ Double Perovskite Near-Infrared Emitters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 58, 11307. <https://doi.org/10.1002/anie.202002721>
- 26.N. Chen, T. Cai, W. Li, K. Hills-Kimball, H. Yang, M. Que, Y. Nagaoka, Z. Liu, D. Yang, A. Dong, C.-Y. Xu, R. Zia, O. Chen, Yb- and Mn-Doped Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgBiX₆ (X = Cl⁻, Br⁻) Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 16855. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02367>
- 27.L. Li, H. Shao, X. Wu, W. Chen, J. Zhu, B. Dong, L. Xu, W. Xu, J. Hu, M. Zhou, Y. Ji, H. Song, X. Bai Aluminum-doped lead-free double perovskite Cs₂AgBiCl₆ nanocrystals with ultrahigh stability towards white light emitting diodes. *Mater. Res. Bull.*, **2022**, 147, 111645. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111645>
- 28.G. Zhang, P. Dang, H. Lian, Sh. Huang, W. Yang, Z. Cheng, J. Lin Tailoring the Highly Efficient Upconversion Luminescence of All-Inorganic Er³⁺-Based Halide Double Perovskites by Introducing Various Energy Trapping Centers. *Adv. Optical Mater.*, **2022**, 10, 2201220. <https://doi.org/10.1002/adom.202201220>
- 29.P. Fan, H.X. Peng, Z.H. Zheng, Z.H. Chen, S.J. Tan, X.Y. Chen, Y.D. Luo, Z.H. Su, J.T. Luo, G.X. Liang Single-Source Vapor-Deposited Cs₂AgBiBr₆ Thin Films for Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Nanomater.*, **2019**, 9, 1760. doi: 10.3390/nano9121760.
- 30.L. Yin, H. Wu, W. Pan, B. Yang, P. Li, J. Luo, G. Niu, J. Tang, Controlled Cooling for Synthesis of Cs₂AgBiBr₆ Single Crystals and Its Application for X-Ray Detection. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7, 1900491. <https://doi.org/10.1002/adom.201900491>
- 31.Zh. Zhang, Y. Liang, H. Huang, X. Liu, Q. Li, L. Chen Stable and Highly Efficient Photocatalysis with Lead-Free Double-Perovskite of Cs₂AgBiBr₆. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 7263–7267 DOI:10.1002/anie.201900658

32. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, **1976**, A32, 751-767.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
33. D. Manna, J. Kangsabanik, T.K. Das, D. Das, A. Alam, and A. Yella. Lattice Dynamics and Electron–Phonon Coupling in Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_6$ Double Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 2113–2120.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00206>
34. M. Dammak, R. Maalej, M. Kamoun, and J.-L. Deschanvres. Crystal field analysis of erbium doped yttrium oxide thin films in C2 and C3i sites. *phys. stat. sol. (b)* 239, No. 1, 193–202 (2003) / DOI 10.1002/pssb.200301822.
35. H. Arfin, A. Nag, *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 10002–10008.
36. E. W. J. L. Oomen, W. M. A. Smit, G. Blasse, *J. Phys. C* 1986, 19, 3263–3272.
37. A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani, M. P. Fontana, *Adv. Phys.* 1983, 32, 823–905
38. M. B. Gray, S. Hariyani, T. A. Strom, J. D. Majher, J. Brgoch, P. M. Woodward, *J. Mater. Chem. C* 2020, 8, 6797–6803.
39. S. Saikia, A. Joshi, H. Arfin, Sh. Badola, S. Saha, A. Nag $\text{Sb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ -Codoped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ for Emitting Blue and Short-Wave Infrared Radiation *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202201628
40. Поплавко Ю.М. Фізика твердого тіла. Т. 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики: підручник. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 415 с.
41. Чадюк В.О. Оптоелектроніка: від макро до нано. Кн. 2. Передавання, перетворення та приймання оптичного випромінювання. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 336 с.
42. Стадник Б.І. Оптика. Елементи атомної та ядерної фізики: навч. посібник. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2021. – 328 с.

43. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посібник / за ред. Г.О. Дзісь. – Львів, 2013. – 248 с.
44. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. – Philadelphia: Saunders, 1976. – 826 p.
45. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. – New York: Wiley, 2004. – 704 p.
46. Saleh B.E.A., Teich M.C. Fundamentals of Photonics. 2nd ed. – Hoboken: Wiley, 2007. – 1168 p.
47. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. – New York: Springer, 2006. – 954 p.
48. Yariv A., Yeh P. Photonics: Optical Electronics in Modern Communications. 6th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2006. – 836 p.
49. Chu L., et al. Lead-Free Halide Double Perovskite Materials: A New Class of Multifunctional Materials // Nano-Micro Letters. – 2019. – Vol. 11. – P. 16.
50. Meyer E., et al. Lead-Free Halide Double Perovskites: A Review of the Structural, Optical and Stability Properties as Well as Their Viability to Replace Lead Halide Perovskites // Metals. – 2018. – Vol. 8, No. 9. – P. 667.
51. Gao Y., et al. Lead-Free Halide Perovskites: A Review of the Structure–Property Relationship and Applications in Light-Emitting Devices and Radiation Detectors // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – P. 11931–11943.
52. Ji H., et al. Challenges and Progress in Lead-Free Halide Double Perovskites for Optoelectronic Applications // Solar RRL. – 2023.
53. Obada D.O., et al. Lead-Free Double Perovskites: A Review of the Structural, Optoelectronic, Mechanical, and Thermoelectric Properties Derived from First-Principles Calculations, and Materials Design Applicable for Pedagogical Purposes // Crystals. – 2024. – Vol. 14, No. 1. – P. 86.

54. Li X., et al. Lead-Free Halide Double Perovskite for High-Performance Photodetectors: Progress and Perspective // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 12. – P. 4490.
55. Marongiu D., et al. Halide Double-Perovskites: High Efficient Light Emission and Beyond // *APL Energy*. – 2023. – Vol. 1. – P. 021501.
56. Ferreira I.F.L., et al. Lead-Free Halide Double Perovskites Nanomaterials for Optoelectronic Applications // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2024.
57. Kumar A.A., Lee N. From Optoelectronics to Scintillation Applications: The Versatility of Lead-Free Halide Double Perovskites // *Materials Horizons*. – 2025. – Vol. 12. – P. 7749.
58. Wu L. Synthesis Strategies of Lead-Free Double Perovskites // *Energy Proceedings (CEN 2022)*. – 2022.
59. Volonakis G., et al. $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – P. 772–778.
60. McClure E.T., et al. $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – P. 1348–1354.
61. Xiao Z., et al. Thermodynamic Stability and Defect Chemistry of Bismuth-Based Lead-Free Double Perovskites // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol. 9. – P. 2628–2633.
62. Yang J., et al. Band Structure Engineering of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Perovskite // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – P. 31–37.
63. Zhou B., et al. Efficient White Photoluminescence from Self-Trapped Excitons in All-Inorganic Halide Double Perovskites // *ACS Energy Letters*. – 2021. – Vol. 6. – P. 1443–1450.

64. Li S., et al. Self-Trapped Excitons in All-Inorganic Halide Perovskites: Fundamentals, Status, and Potential Applications // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1999–2007.
65. Volonakis G., et al. Route to Stable Lead-Free Double Perovskites via Computational Screening // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – P. 3917–3924.
66. Luo J., et al. Efficient and Stable Emission of Warm-White Light from Lead-Free Halide Double Perovskites // *Nature*. – 2018. – Vol. 563. – P. 541–545.
67. Cheng X., et al. Cu⁺ Doping in Double Perovskites for Enhanced Self-Trapped Exciton Emission // *Advanced Science*. – 2022. – Vol. 9. – P. 2103724.
68. Stroyuk O., et al. Highly Luminescent Transparent Cs₂Ag_xNa_{1-x}Bi_γIn_{1-γ}Cl₆ Perovskite Films Produced by Single-Source Vacuum Deposition // *ACS Materials Letters*. – 2023. – Vol. 5. – P. 596–602.
69. Wang Y., et al. Centimeter-Sized Lead-Free Iodide-Based Hybrid Double Perovskite Single Crystals for X-Ray Detection // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – P. 13255–13264.
70. Rumthao P., et al. Exploring Optical Isotropy in Halide Double Perovskites X₂MgCl₄ // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2025.
71. Li R.J., et al. Bandgap Engineering of Lead-Free Halide Double Perovskites (Cs₂AgInCl₆-Based Alloys) // *Cell Reports Physical Science*. – 2022. – Vol. 3. – P. 100903.
72. Arfin H., et al. Bi³⁺–Er³⁺ Codoped Cs₂AgInCl₆: A Lead-Free Double Perovskite Near-Infrared Emitter // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – P. 11307–11311.
73. Nie J., et al. Efficient Multicolor and White Photoluminescence in Erbium- and Holmium-Incorporated Cs₂NaInCl₆:Sb³⁺ Double Perovskites // *Chemistry of Materials*. – 2022. – Vol. 34. – P. 4468–4479.

74. Jin S., et al. Compact Ultrabroadband Light-Emitting Diodes Based on Lanthanide-Doped Lead-Free Double Perovskites // *Light: Science & Applications*. – 2022. – Vol. 11. – P. 52.
75. Zhao J., et al. Efficient Dual-Mode Emissions of High-Concentration Erbium Ions Doped Lead-Free Halide Double Perovskite Single Crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 895. – P. 162601.
76. Zhang L., et al. Lanthanide Doped Lead-Free Double Perovskites as the Promising Next-Generation Ultra-Broadband Light Sources // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 2557.
77. Qing X., et al. Efficient Near-Infrared Luminescence Based on Double Perovskites for Optical Communication // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – P. 3593.
78. Zhou B., et al. Achieving Tunable Cold/Warm White-Light Emission in Double Perovskites via Self-Trapped Exciton Engineering // *Advanced Functional Materials*. – 2023.
79. Xu Z., et al. Yb/Er Codoped $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{In}/\text{Bi})\text{Cl}_6$ Lead-Free Double Perovskites for Dual-Mode Optical Temperature Sensing // *Journal of Luminescence*. – 2022. – Vol. 248. – P. 118996.
80. Xu B., et al. Incorporating Sb(III) and Bi(III) Ions into $\text{Cs}_2\text{AgNaInCl}_6$ for Broadband White-Light Emission // *Chemical Engineering Journal*. – 2024.
81. Xu Y., et al. Sb, Mn, Er, Ho Co-Doped Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ for Light-Emitting Applications // *Advanced Optical Materials*. – 2024.
82. Ghosh S., Shankar H., Kar P. Recent Developments of Lead-Free Halide Double Perovskites: A New Superstar in the Optoelectronic Field // *Materials Advances*. – 2022. – Vol. 3. – P. 3742–3765.
83. Meyer E., et al. Lead-Free Halide Double Perovskites for Sustainable Environmental Applications // (Review, preprint). – 2024.

- 84.Filip M.R., Giustino F. Steric Engineering of Metal–Halide Perovskites with Tunable Optical Band Gaps // Nature Communications. – 2014. – Vol. 5. – P. 5757.
- 85.Ghasemi M., et al. Lead-Free Metal-Halide Double Perovskites: From Optoelectronic Properties to Applications // Nanophotonics. – 2021. – Vol. 10. – P. 2181–2204.
- 86.Glöckler N., et al. Prospects of Lead-Free Perovskite-Inspired Materials for Photovoltaic Applications // Energy & Environmental Science. – 2020. – Vol. 13. – P. 4691–4710.
- 87.Bai D., et al. ASnX_3 – Better than Pb-Based Perovskite? // Nano Select. – 2021. – Vol. 2. – P. 159–177.
- 88.López-Fernández I., et al. Lead-Free Halide Perovskite Materials and Optoelectronic Devices: Progress and Prospective // Advanced Functional Materials. – 2024.
- 89.Wang M. (Minghao) et al. Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells // Nano-Micro Letters. – 2021. – Vol. 13. – Article 62

ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця 3.1. Результати уточнення кристалічної структури сполук
галоїдних подвійних перовскітів

Емпірична формула	$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$	$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$	$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$
Просторова група; Z	$Fm-3m$; 4	$Fm-3m$; 4	$Fm-3m$; 4
Параметри елементарної комірки, Å	a = 10.4806(2)	a = 10.5114(2)	a = 10.5359(2)
V , Å ³	1151.21(7)	1161.40(6)	1169.52(7)
Кількість атомів у комірці	40	40	40
Розрахункова густина (г/см ³)	4.0454(2)	3.7187(2)	3.5001(2)
Коефіцієнт погл. (см ⁻¹)	914.39	828.05	770.46
Випромінювання та довжина хвилі (Å)	CuK α ; 1.54185	CuK α ; 1.54185	CuK α ; 1.54185
Дифрактометр			
Режим уточнення	Повний профіль	Повний профіль	Повний профіль
Кількість вільних параметрів	6	6	6
R_i ; R_p	0.0655; 0.2737	0.0470; 0.2003	0.0460; 0.2477
Масштабний фактор	0.6163(10)	0.4859(2)	0.5974(6)
Вісь текстури та параметр	[0 1 3] -0.48(3)	[0 1 3] 1.26(2)	[0 1 3] 0.94(3)

Додаток Б

Таблиця 3.2. Уточнені координати атомів та їх ізотропні теплові параметри в галоїдних подвійних перовскітах

Cs ₂ AgInCl ₆						
Атом	Вайкоффові позиції	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{isot.}} \times 10^2, \text{\AA}^2$
Cs1	8c	0.25	0.25	0.25	1	1.28(14)
Ag1	4b	0.5	0.5	0.5	1	0.3(3)
In1	4a	0	0	0	1	0.7(3)
Cl1	24e	0.237(2)	0	0	1	0.2(2)
Cs ₂ Ag _{0.4} Na _{0.6} InCl ₆						
Атом	Вайкоффові позиції	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{izot.}} \times 10^2, \text{\AA}^2$
Cs1	8c	0.25	0.25	0.25	1	3.5 (2)
Ag1	4b	0.5	0.5	0.5	0.4Ag+0.6Na	3.9(5)
In1	4a	0	0	0	1	2.9(3)
Cl1	24e	0.2364(11)	0	0	1	3.1(3)
Cs ₂ NaInCl ₆						
Атом	Вайкоффові позиції	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{izot.}} \times 10^2, \text{\AA}^2$
Cs1	8c	0.25	0.25	0.25	1	4.4(2)
Na1	4b	0.5	0.5	0.5	1	2.9(11)
In1	4a	0	0	0	1	3.4(3)
Cl1	24e	0.2303(11)	0	0	1	3.6(3)

Додаток В

Таблиця 3.3. Міжатомні відстані та координаційні числа (C.N.) атомів у структурі сполук галоїдні подвійні перовскіти

Атом	Cs ₂ AgInCl ₆	Cs ₂ Ag _{0.4} Na _{0.6} InCl ₆	Cs ₂ NaInCl ₆	C.N.
	Міжатомні відстані, Å			
A ^I – 6Cl	2.7565	2.7708	2.8421	6
In1 – 6Cl	2.4839	2.4849	2.4262	6
Cs1– 12Cl	3.7080	3.7204	3.7312	12

Додаток Г

Таблиця 3.4. Кристалографічні характеристики та деталі уточнення структур зразків $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6 \cdot 0.1\text{ErCl}_3$ (6Cl) та $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.9}\text{Cl}_6 \cdot 0.09\text{SbCl}_3 \cdot 0.01\text{ErCl}_3$ (7Cl)

Емпірична формула	$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$	$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{Er}_{0.03}\text{In}_{0.97}\text{Cl}_6$	$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$
Мг	641.16	642.09	631.40
Просторова група	<i>Fm-3m</i> (№225)	<i>Fm-3m</i> (№225)	<i>Fm-3m</i> (№225)
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 10.5008(3)$	$a = 10.5018(2)$	$a = 10.5148(2)$
$V, \text{Å}^3$	1157.89(10)	1158.22(7)	1162.53(7)
К-ть атомів в елементарній комірці	40	40	40
Z	4	4	4
Розрахункова густина, г/см ³	3.678	3.682	3.608
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	10.064	10.205	9.912
Тип випромінювання та довжина хвилі, Å	Mo K α , 0.71073	Mo K α , 0.71073	Mo K α , 0.71073
Однокристалний дифрактометр	Bruker AXS X8 APEX II	Bruker AXS X8 APEX II	Bruker AXS X8 APEX II
$F(000)$	1130	1131	1113
Діапазон збору 2θ	3.881 – 55.638	3.881 – 55.700	3.876 – 55.597

Діапазон індексів	$-24 \leq h \leq 24; -24 \leq k \leq 24$ $-24 \leq l \leq 24$	$-24 \leq h \leq 24; -24 \leq k \leq 24$ $-24 \leq l \leq 24$	$-24 \leq h \leq 24; -24 \leq k \leq 24$ $-24 \leq l \leq 24$
Зібрані відбиття	437	439	440
Незалежні відбиття	293	288	322
Метод уточнення	Повноматричний метод найменших квадратів за F^2	Повноматричний метод найменших квадратів за F^2	Повноматричний метод найменших квадратів за F^2
Дані / обмеження / параметри	437/0/10	439/0/10	440/0/10
Показник якості апроксимації за F^2	1.045	1.060	1.043
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1=0.0362$ $wR2=0.0833$	$R1=0.0340$ $wR2=0.0870$	$R1=0.0305$ $wR2=0.0775$
R (all data)	$R1=0.0626$, $wR2=0.0995$	$R1=0.0582$, $wR2=0.1009$	$R1=0.0481$, $wR2=0.0886$
Форма; колір	вирощений, з природними гранями; прозоро-білий	вирощений, з природними гранями; прозоро-білий	вирощені, з природними гранями; прозорі, жовті
Розмір кристала, мкм	75×65×50	80×60×50	70×65×50
Найвищий диференціальний пік і найглибша порожнина, Å ⁻³	1.334 and -2.082	1.354 and -2.066	1.509 and -1.620

Додаток Д

Таблиця 3.5. Атомні координати в структурі зразків $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{In}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	Осс.
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$					
Cs	24 <i>d</i>	0.25	0.25	0.25	1
Ag	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.292(5)
Na	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.708(5)
In	48 <i>d</i>	0	0	0	1
l	8 <i>d</i>	0.23829(9)	0	0	1
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{Er}_{0.03}\text{In}_{0.97}\text{Cl}_6$					
Cs	24 <i>d</i>	0.25	0.25	0.25	1
Ag	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.285(6)
Na	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.715(6)
In	48 <i>d</i>	0	0	0	0.971(7)
Er	48 <i>d</i>	0	0	0	0.029(7)
Cl	8 <i>d</i>	0.23831(10)	0	0	1
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$					
Cs	24 <i>d</i>	0.25	0.25	0.25	1
Ag	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.160(7)
Na	48 <i>d</i>	0.5	0	0	0.840(7)
In	48 <i>d</i>	0	0	0	0.893(7)
Er	48 <i>d</i>	0	0	0	0.017(7)
Sb	48 <i>d</i>	0	0	0	0.0898
Cl	8 <i>d</i>	0.23823(9)	0	0	1

Додаток Е

Таблиця 3.6. Анізотропні параметри атомів у структурі зразків
 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{In}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$

АТОМ	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$							
Cs	0.03022(15)	0.03022(15)	0.03022(15)	0.03022(15)	0	0	0
Ag	0.0228(4)	0.0228(4)	0.0228(4)	0.0228(4)	0	0	0
Na	0.0230(5)	0.0228(4)	0.0228(4)	0.0228(4)	0	0	0
In	0.01593(14)	0.01593(14)	0.01593(14)	0.01593(14)	0	0	0
Cl	0.0305(3)	0.0155(3)	0.0380(4)	0.0380(4)	0	0	0
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{In}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Cl}_6$							
Cs	0.02973(19)	0.02973(19)	0.02973(19)	0.02973(19)	0	0	0
Ag	0.0230(5)	0.0230(5)	0.0230(5)	0.0230(5)	0	0	0
Na	0.0230(5)	0.0230(5)	0.0230(5)	0.0230(5)	0	0	0
In	0.01613(14)	0.01613(14)	0.01613(14)	0.01613(14)	0	0	0
Er	0.01613(14)	0.01613(14)	0.01613(14)	0.01613(14)	0	0	0
Cl	0.0304(3)	0.0158(4)	0.0377(4)	0.0377(4)	0	0	0
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$							
Cs	0.02998(18)	0.02998(18)	0.02998(18)	0.02998(18)	0	0	0
Ag	0.0239(6)	0.0239(6)	0.0239(6)	0.0239(6)	0	0	0
Na	0.0239(6)	0.0239(6)	0.0239(6)	0.0239(6)	0	0	0
In	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0	0	0
Er	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0	0	0
Sb	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0.01587(12)	0	0	0
Cl	0.0308(2)	0.0156(3)	0.0384(3)	0.0384(3)	0	0	0

Уекв. визначається як одна третина сліду ортогоналізованого тензора U_{ij} .

Показник анізотропного температурного фактора має вигляд: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$

Додаток Ж

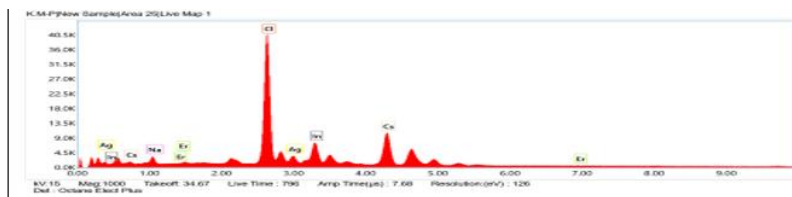
Таблиця 3.7. Міжатомні відстані (d, Å) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі зразків $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.28}\text{Na}_{0.72}\text{In}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Sb}_{0.09}\text{Cl}_6$

Cs ₂ Ag _{0.29} Na _{0.71} InCl ₆							
Атом		Міжатомна відстань, Å			C.N.		
Cs	– 12Cl	3.71463(11)			12		
*M1	– 6Cl	2.7482(9)			6		
In	– 6Cl	2.5022(9)			6		
Cs ₂ Ag _{0.28} Na _{0.72} In _{0.97} Er _{0.03} Cl ₆				Cs ₂ Ag _{0.16} Na _{0.84} In _{0.90} Er _{0.01} Sb _{0.09} Cl ₆			
Атом		Міжатомна відстань, Å	C.N.	Атом		Міжатомна відстань, Å	C.N.
Cs	– 12Cl	3.71498(8)	12	Cs	– 12Cl	3.71960(8)	12
*M1	– 6Cl	2.7482(11)	6	**M1	– 6Cl	2.7525(9)	6
*M2	– 6Cl	2.5027(11)	6	**M2	– 6Cl	2.5049(9)	6

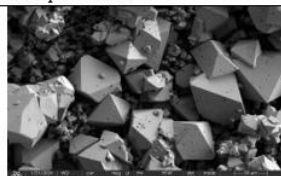
*M1= 28 % Ag+ 72 % Na; *M2 = 97 % In + 3 % Er

**M1= 16 % Ag+ 84 % Na; **M2 = 90 % In + 1 % Er + 9 % Sb

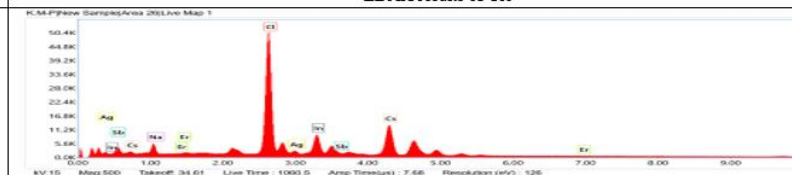
Додаток 3



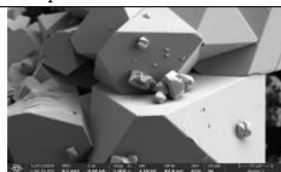
SEM photo of C16



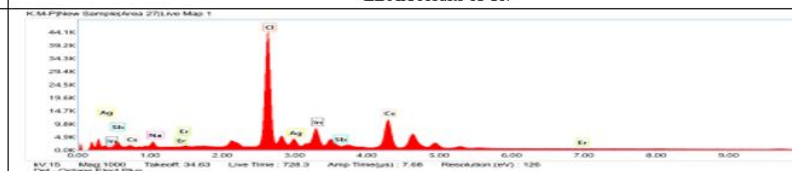
EDAX results of C16



SEM photo of C17



EDAX results of C17



SEM photo of C18

EDAX results of C18

Рис. 3.4 а) SEM-фотографії зразків та результати EDAX.

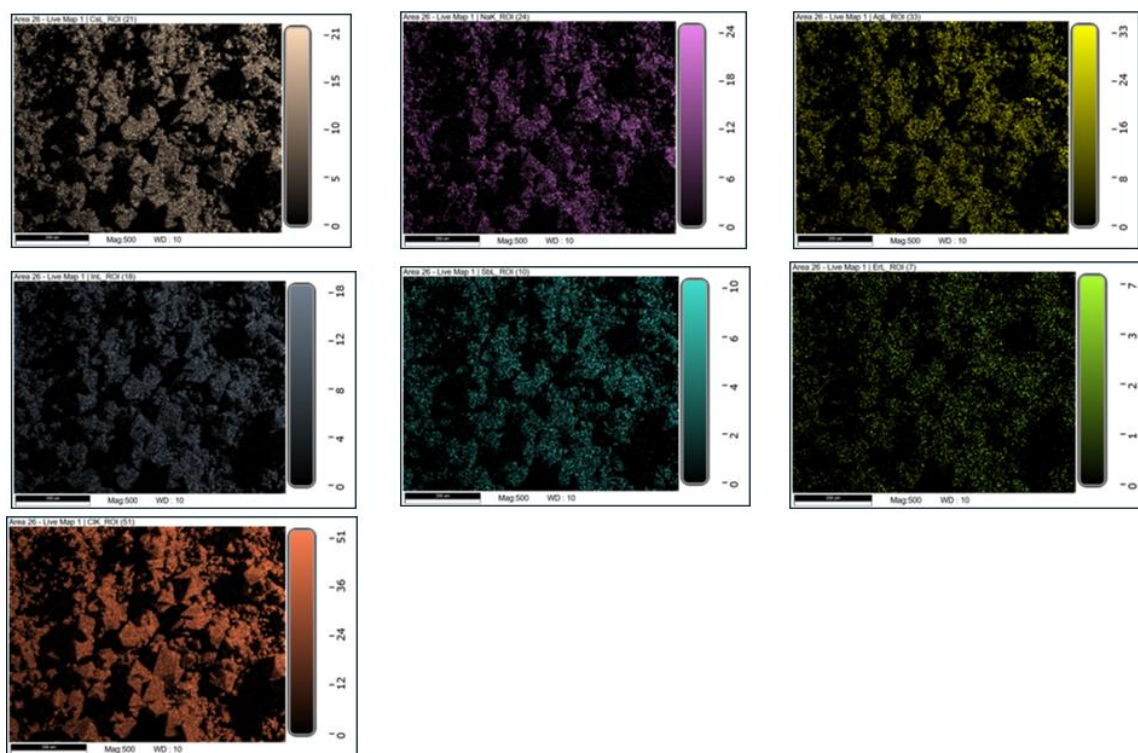


Рис. 3.4. b) Карти розподілу елементів зразка C17.