

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА/GRADUATION THESIS

**Исследование оптических откликов композитных материалов на основе
нанокристаллов перовскита CsPbBr₃**

Автор/ Author

Азизов Руслан Рахимович

Направленность (профиль) образовательной программы/Major

Физика и технология наноструктур 2019

Квалификация/ Degree level

Магистр

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor

Ушакова Елена Владимировна, кандидат физико-математических наук, Университет
ИТМО, факультет фотоники, доцент

Группа/Group

V42373c

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster

факультет фотоники

Направление подготовки/ Subject area

12.04.03 Фотоника и оптоинформатика

Обучающийся/Student

Документ подписан	
Азизов Руслан Рахимович	
29.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Азизов Руслан
Рахимович

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Ушакова Елена Владимировна	
31.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Ушакова Елена
Владимировна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ /
OBJECTIVES FOR A GRADUATION THESIS**

Обучающийся / Student Азизов Руслан Рахимович

Группа/Group V42373c

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster факультет фотоники

Квалификация/ Degree level Магистр

Направление подготовки/ Subject area 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика

Направленность (профиль) образовательной программы/Major Физика и технология наноструктур 2019

Специализация/ Specialization Физика наноструктур

Тема ВКР/ Thesis topic Исследование оптических откликов композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr₃

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor Ушакова Елена Владимировна, кандидат физико-математических наук, Университет ИТМО, факультет фотоники, доцент

Срок сдачи студентом законченной работы до / Deadline for submission of complete thesis 30.05.2021

Техническое задание и исходные данные к работе/ Requirements and premise for the thesis

Получить композитные материалы на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr₃ и диэлектрических пористых матриц различными методами и изучить их оптические свойства

Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)/ Content of the thesis (list of key issues)

1. Обзор литературы, посвященной исследованиям нанокристаллов перовскита и композитам на их основе, включая методы приготовления и спектральные характеристики.
2. Изучить процесс внедрения нанокристаллов перовскита CsPbBr₃ в пористые матрицы.
3. Выбрать несколько подходов к формированию композитов, получить композиционный материал на основе нанокристаллов CsPbBr₃ и пористых микросфер SiO₂, исследовать оптические свойства полученных образцов.
4. Исследовать влияние химического состава интерфейса SiO₂/CsPbBr₃, в том числе растворителя, на оптические свойства композита
5. Выявить параметры формирования композита с оптимальными оптическими характеристиками

Перечень графического материала (с указанием обязательного материала) / List of graphic materials (with a list of required material)

Обязательный материал:

1. Схема приготовления композитного материала.
2. Спектры поглощения нанокристаллов перовскита, SiO₂ микросфер и полученных композитных материалов.
3. Кривые затухания и спектры фотолюминесценции нанокристаллов перовскита и полученных композитных материалов.
4. Микроизображения исследуемых образцов, полученные с помощью электронной и лазерной сканирующей микроскопии.
5. Фурье-ИК спектры нанокристаллов перовскита, композитных материалов на их основе и используемых химических соединений.

Дополнительный материал:

1. Энергодисперсионные рентгеновские спектры композитных образцов.
2. Изменение спектральных параметров композитных материалов во времени.

Исходные материалы и пособия / Source materials and publications

1. Akkerman Q. A. et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals // Nature materials. – 2018. – Т. 17. – №. 5. – С. 394-405.
2. Li Y. et al. Advances in metal halide perovskite nanocrystals: Synthetic strategies, growth mechanisms, and optoelectronic applications // Materials Today. – 2020. – Т. 32. – С. 204-221.
3. Shamsi J. et al. Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties // Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 5. – С. 3296-3348.
4. Jena A. K., Kulkarni A., Miyasaka T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects // Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 5. – С. 3036-3103.
5. Wang B. et al. Stable CsPbBr₃: Sn@ SiO₂ and Cs₄PbBr₆: Sn@ SiO₂ Core-Shell Quantum Dots with Tunable Color Emission for Light-Emitting Diodes // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – Т. 3. – №. 3. – С. 3019-3027.
6. Wang Z. et al. Air Stable Organic-Inorganic Perovskite Nanocrystals@ Polymer Nanofibers and Waveguide Lasing // Small. – 2020. – Т. 16. – №. 43. – С. 2004409.
7. Qiu L. et al. Highly efficient and stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots by encapsulation in dual-shell hollow silica spheres for WLEDs // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2020. – Т. 7. – №. 10. – С. 2060-2071.
8. Price M. B. et al. Whispering-gallery mode lasing in perovskite nanocrystals chemically bound to silicon dioxide microspheres // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Т. 11. – №. 17. – С. 7009-7014.

Дата выдачи задания/ Objectives issued on 02.04.2021

СОГЛАСОВАНО / AGREED:

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Ушакова Елена Владимировна	
02.04.2021	

Ушакова Елена
Владимировна

(эл. подпись)

Задание принял к
исполнению/ Objectives
assumed by

Документ подписан	
Азизов Руслан Рахимович	
26.04.2021	

Азизов Руслан
Рахимович

(эл. подпись)

Руководитель ОП/ Head
of educational program

Документ подписан	
Орлова Анна Олеговна	
19.05.2021	

Орлова Анна
Олеговна

(эл. подпись)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University

АННОТАЦИЯ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ /
SUMMARY OF A GRADUATION THESIS

Обучающийся/ Student

Азизов Руслан Рахимович

Наименование темы ВКР / Title of the thesis

Исследование оптических откликов композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr₃

Наименование организации, где выполнена ВКР/ Name of organization

Университет ИТМО

**ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ/
DESCRIPTION OF THE GRADUATION THESIS**

1. Цель исследования / Research objective

Получить композитные материалы на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr₃ и диэлектрических пористых матриц различными методами и изучить их оптические свойства

2. Задачи, решаемые в ВКР / Research tasks

1. Обзор литературы, посвященной исследованиям нанокристаллов перовскита и композитам на их основе, включая методы приготовления и спектральные характеристики.
2. Изучить процесс внедрения нанокристаллов перовскита CsPbBr₃ в пористые матрицы.
3. Выбрать несколько подходов к формированию композитов, получить композиционный материал на основе нанокристаллов CsPbBr₃ и пористых микросфер SiO₂, исследовать оптические свойства полученных образцов.
4. Исследовать влияние химического состава интерфейса SiO₂/CsPbBr₃, в том числе растворителя, на оптические свойства композита.
5. Выявить параметры формирования композита с оптимальными оптическими характеристиками

3. Краткая характеристика полученных результатов / Short summary of results/conclusions

В данной работе представлено исследование композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr₃, внедренных в пористые микросферы кремнезема. Было исследовано влияние растворителя нанокристаллов на оптические свойства формируемых композитов, в том числе их стабильность при хранении при нормальных условиях. Были разработаны два различных подхода к изменению границы раздела между нанокристаллами и поверхностью пор микросфер: обработка поверхности нанокристаллов или пор микросфер. Модификация поверхности молекулами тетраэтилортосиликата не только повысила стабильность, но и улучшила оптические характеристики композитного материала. Положение полосы фотолюминесценции осталось почти неизменным, однако

время затухания фотолюминесценции значительно увеличилось по сравнению со значением для исходных нанокристаллов. Эти результаты наглядно демонстрируют преимущество композитного материала, который может быть использован в новых фотонных устройствах с улучшенными характеристиками.

4. Наличие публикаций по теме выпускной работы/ Have you produced any publications on the topic of the thesis

- 1 Cherevko S.A., Azizov R.R., Sokolova A.V., Nautran V., Miruschenko M., Arefina I.A., Baranov M.A., Kurdyukov D.A., Stovpiaga E.Y., Golubev V.G., Baranov A.V., Ushakova E.V. Interface chemical modification between all-inorganic perovskite nanocrystals and porous silica microspheres for composite materials with improved emission//Nanomaterials, 2021, Vol. 11, No. 1, pp. 119 (Статья; Scopus, Web of Science)
- 2 Азизов Р.Р., Черевков С.А., Соколова А.В. Исследование оптических откликов композитных материалов на основе перовскитных нанокристаллов // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание [Электронный ресурс]. – СПб: Университет ИТМО - 2021 (Тезисы)
- 3 Ushakova E.V., Cherevko S.A., Sokolova A.V., Li Y., Azizov R.R., Baranov M.A., Kurdyukov D.A., Stovpiaga E., Golubev V.G., Rogach A., Baranov A.V. Stable luminescent composite microspheres based on porous silica with embedded CsPbBr₃ perovskite nanocrystals//ChemNanoMat, 2020, Vol. 6, No. 7, pp. 1080-1085 (Статья; Scopus, Web of Science)
- 4 Азизов Р.Р., Соколова А.В., Стовпяга Е.Ю., Ушакова Е.В. Исследование эффективности внедрения нанокристаллов перовскита в микросферы // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание [Электронный ресурс]. – СПб: Университет ИТМО. - 2020 (Тезисы)

5. Наличие выступлений на конференциях по теме выпускной работы/ Have you produced any conference reports on the topic of the thesis

- 1 X КМУ ИТМО, 14.04.2021 - 17.04.2021 (Конгресс, статус - всероссийский)
- 2 50- ая научная и учебно- методическая конференция ППС, аспирантов и магистрантов. СПб: Университет ИТМО, 1-4 февраля ,2021, 01.02.2021 - 04.02.2021 (Конференция, статус - университетский)
- 3 IX КМУ ИТМО, 15.04.2020 - 18.04.2020 (Конгресс, статус - всероссийский)

6. Полученные гранты, при выполнении работы/ Grants received while working on the thesis

7. Дополнительные сведения/ Additional information

Обучающийся/Student

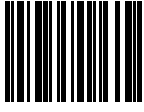
Документ подписан	
Азизов Руслан Рахимович	
29.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Азизов Руслан
Рахимович

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Ушакова Елена	

Владимировна	
31.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Ушакова Елена
Владимировна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	9
ВВЕДЕНИЕ	10
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Нанокристаллы с кристаллической решеткой типа перовскит	13
1.2 Сферы применения материалов типа перовскит	21
1.3 Композиты на основе ПНК	24
1.4 Выводы по главе	40
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	42
2.1 Синтез CsPbBr ₃ ПНК	42
2.2 Синтез пористых SiO ₂ микросфер	44
2.3 Методы исследования	45
3 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПНК	47
3.1 Внедрение нанокристаллов в пористые микросферы	47
3.2. Исследование стабильности композитов на основе ПНК	53
3.3. Водорастворимые композиты на основе ПНК.....	56
3.4. Исследование влияния интерфейса в композитах на основе ПНК.....	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	74

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АПТЭС –	3-аминопропилтриэтоксисилан
ДМСО –	диметилсульфоксид
ДМФ –	диметилформамид
КТ –	квантовая точка
МА –	метиламмоний
МС –	микросфера
НК –	нанокристаллы
ПММА –	полиметилметакрилат
ПНК –	нанокристалл перовскита
ПС –	полистирол
СЭМ –	сканирующий электронный микроскоп
ТМОС –	тетраметилортосиликат
ТЭС –	тетраэтилортосиликат
УФ –	ультрафиолет
ФА –	формаид
ФЛ –	фотолюминесценция
ЭЛ –	электролюминесценция
ЭРС –	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена изучению влияния поверхностного интерфейса и растворителя на оптические свойства композитов на основе нанокристаллов перовскита CsPbBr_3 и пористых микросфер диоксида кремния.

Нанокристаллы перовскита – это люминесцентные нанокристаллы, которые являются перспективными для приложений фотоники благодаря их уникальным оптическим и электрическим свойствам. Они могут быть использованы в различных устройствах, включая светоизлучающие диоды, лазеры, солнечные элементы и фотоприемники. По сравнению с традиционными полупроводниковыми КТ группы II–VI, лазерная генерация в материалах на основе нанокристаллов перовскита наблюдается при более низких пороговых значениях и возможна оптическая накачка через многофотонное поглощение. Однако их кристаллическая структура и, следовательно, физико-химические свойства могут претерпевать радикальные изменения при хранении в условиях окружающей среды.

Для решения этой проблемы было предложено несколько подходов, таких как защита поверхности нанокристаллов посредством постсинтетической обработки специфическими лигандами, *in situ* синтез нанокристаллов в порах защитных материалов и встраивание нанокристаллов в плотные непроницаемые защитные матрицы. Последние два подхода не только обеспечивают защиту нанокристаллов перовскита от деградации, но и позволяют варьировать морфологию матрицы-основы, а, следовательно, размер и форму образующихся композитных частиц в соответствии с конкретными потребностями.

Целью данной работы стали разработка общего подхода к формированию композитных материалов на основе нанокристаллов

перовскита CsPbBr_3 и пористых микросфер диоксида кремния, а также исследование влияния поверхностных связей на границе раздела нанокристалл/микросфера на оптические свойства композитов.

В первой главе работы был проведён литературный обзор, охватывающий как структуру и морфологию нанокристаллов перовскита, так и описание различных методов их синтеза и природы фотолюминесценции. Также были рассмотрены различные подходы, используемые для формирования композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита и применение молекул тетраэтилортосиликата как прекурсора для формирования кремниевых покрытий, а также синтеза SiO_2 микросфер.

Во второй главе описаны методы синтеза образцов, экспериментальные методы исследования, применяемые в работе для характеристики и анализа морфологических и оптических свойств получаемых образцов.

Третья глава посвящена результатам, полученным в ходе исследования, а также их обсуждению. Было показано, что обработка нанокристаллов CsPbBr_3 молекулами тетраэтилортосиликата приводит к сохранению оптических свойств нанокристаллов при их хранении при нормальных условиях. Характеристики нанокристаллов перовскита в композитном материале могут быть также сохранены и дополнительно улучшены путем контроля химического состава границы раздела нанокристалл/матрица. Исходя из этого, был разработан протокол формирования композитов на основе CsPbBr_3 нанокристаллов и SiO_2 микросфер, которые были обработаны молекулами тетраэтилортосиликата или соляной кислотой. Было проведено исследование влияния различных растворителей на оптические свойства полученных композитов и их стабильность во время длительного хранения и устойчивость к воздействию УФ излучения.

В заключении сделаны выводы о процессе формирования композитных материалов на основе CsPbBr₃ нанокристаллов и SiO₂ микросфер, влиянии поверхностного интерфейса и применяемого растворителя на конечные оптические характеристики исследуемых образцов.

Применение комплексного подхода при разработке новых композитных материалов привело к улучшению их характеристик, что является важным шагом в разработке стабильного и ярко люминесцирующего наноструктурированного материала на основе нанокристаллов перовскита для применений фотоники.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Нанокристаллы с кристаллической решеткой типа перовскит

Перовскиты - это название структурного семейства, в которое входят минералы с общей химической формулой ABX_3 . При этом подобная структура позволяет получить широкий спектр кристаллических фаз с различными свойствами [1]. Идеальный перовскитный кристалл имеет достаточно простую конфигурацию ионов. Для перовскитов на основе галогенидов металлов, «А» – большой одновалентный органический или неорганический катион, который занимает место в центре кубов, углы которых образуют двухвалентные катионы металла – «В». «Х», обычно анион галогена, в данной структуре занимает позицию, образующую угловые октаэдры BX_6 . Перовскитный кристалл приобретает идеальную форму при 90° между осями таких октаэдров. В качестве катиона «А» часто используются метиламмоний (МА), формамид (ФА), атомы цезия или рубидия. В качестве катиона «В» выступает свинец или олово, которые соединяются с галогенами «Х» – хлором, бромом, йодом. На рисунке 1.1 представлен фрагмент типичной кристаллической решетки неорганического перовскита с химической формулой $CsPbBr_3$.

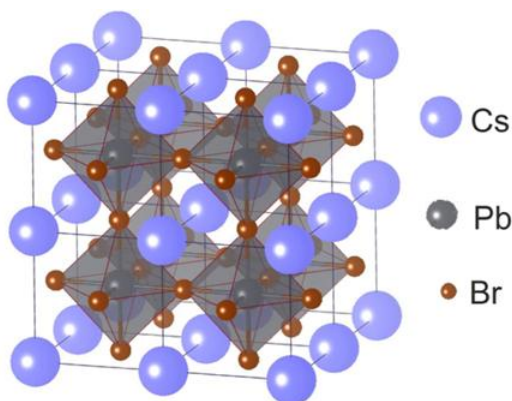


Рисунок 1.1 – Фрагмент кристаллической решётки $CsPbBr_3$ с симметрией типа перовскит

В. М. Гольдшмидт, основатель кристаллохимии, создал и изучил большое количество первых синтетических перовскитов с различным

составом. Также им был введён термин «толерантность» для состава кристаллов. Коэффициент толерантности в перовскитах позволяет описать деформации решётки в зависимости от изменения размеров ионов, при сохранении структурной целостности [2]:

$$t = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}(R_b + R_x)},$$

где t – коэффициент толерантности, R_i – радиус ионов А, В или X.

Зависимость структуры от коэффициента толерантности [3]:

- 1) $t < 0,8$ – смешанная структура
- 2) t от 0,8 до 1 – кубическая структура
- 3) $t > 1$ – гексагональная структура

Искажения кристаллической решётки влияет на ширину запрещённой зоны из-за изменения перекрытия между орбиталями ионов (рисунок 1.2), что прямым образом сказывается на изменении оптических характеристик получаемого материала.

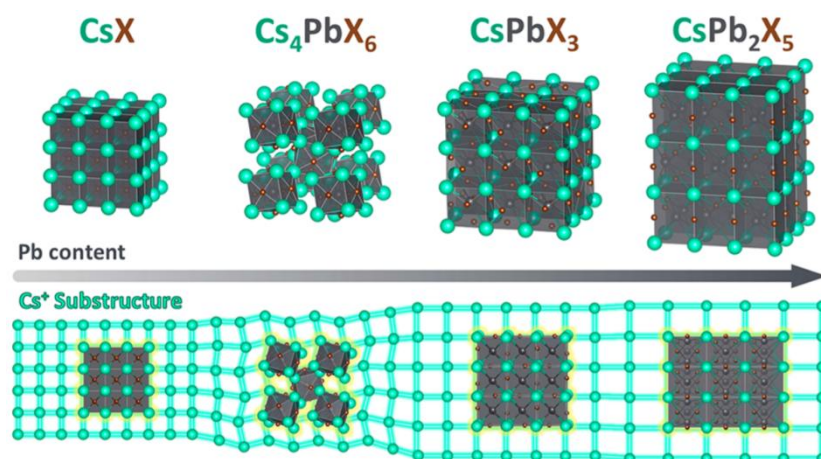


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура соединений CsX , Cs_4PbX_6 , $CsPbX_3$, $CsPb_2X_5$, показанных в порядке увеличения содержания свинца (верхняя часть) и связанных общим структурным правилом: подсистема катионов Cs^+ постепенно расширяется и искажается (нижняя часть) [4]

Множество работ последних лет было направлено на изучение влияния квантовых ограничений на оптические свойства галогенидных перовскитов. Были проведены исследования 0D нанокристаллов [5], 1D наностержней [6], 2D нанопластинок [7]. Полученные материалы обладали конкурентными характеристиками для создания перспективных солнечных элементов [8], светодиодов [9], фотоприемников [10] и лазеров [11] благодаря уникальным свойствам перовскитных кристаллов: большому соотношению поверхности к объему и анизотропии [12].

Синтез нанокристаллов перовскита

Области применения перовскитных материалов очень быстро расширяются. Это происходит благодаря не менее стремительному прогрессу в изучении морфологии перовскитов – уникальных свойств кристаллов малой размерности, а также текстурированных перовскитных наночастиц.

В 2014 году в работе [13] впервые сообщалось о методе переосаждения с применением лигандов (LARP) для получения коллоидных MAPbBr_3 ПНК со средним размером 6 нм, при использовании бромида октиламмония и бромида октадециламмония в качестве органических лигандов. Синтезированные коллоидные ПНК демонстрировали хорошую стабильность в течение более трех месяцев с КВ ФЛ 20%. Далее этот метод был модифицирован в работе [14] для получения перовскитных НК путем совместного введения таких прекурсоров, как PbX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$), МАХ, ДМФ и олеиновой кислоты, в толуол (рисунок 1.3).

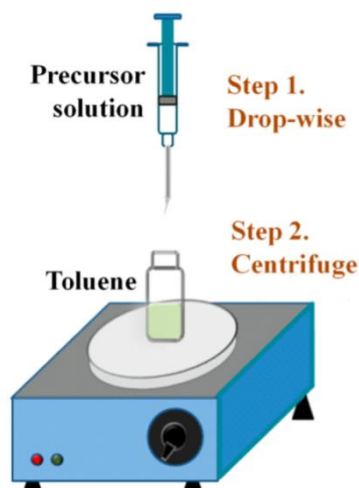


Рисунок 1.3 – Схема проведения синтеза методом переосаждения с применением лигандов

Полученные в результате данной реакции ПНК MAPbBr_3 показали повышенный КВ, близкий к 70%. В дополнение к методу LARP, ПНК также могут быть синтезированы как с использованием «горячего впрыска», так и шаблонного метода. Protesescu и др. сообщали о получении коллоидных цезиевых неорганических галогенидов свинца (CsPbX_3 , где $X = \text{Cl}$, Br и I или смеси – Cl/Br и Br/I) в форме нанокубов с высоким КВ 50 – 90% при использовании метода горячего впрыска. Как правило, данный процесс проводился путем введения Cs-олеата в раствор PbX_2 /октадецена при высокой температуре, что инициировало зарождение и рост кристаллов. В ходе этого процесса также были введены длинноцепочечные органические лиганды, такие как олеиновая кислота и олеиламин для ограничения роста кристаллов (рисунок 1.4).

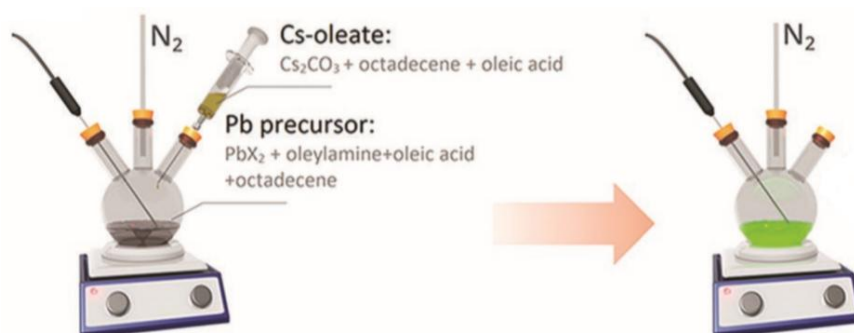


Рисунок 1.4 – Схема проведения синтеза методом «горячего впрыска»

Данный синтез позволил получать ПНК CsPbX_3 различных размеров: от 4 до 15 нм путём контроля температуры реакции [15]. Этот метод, однако, не подходит для получения металлогалогенных перовскитных НК на органической основе из-за низкой стабильности органических катионов при высокой температуре. При шаблонном методе распространённым подходом является инфильтрация прекурсоров перовскита в поры матрицы-основы, с последующим удалением надосадочной жидкости. Размер кристаллов, и соответствующие квантово размерные эффекты полученных перовскитных НК, определяются размерами пор матрицы. В работе [16] ПНК CsPbX_3 , синтезированные подобным методом, демонстрировали яркую ФЛ при УФ-возбуждении (рисунок 1.5).

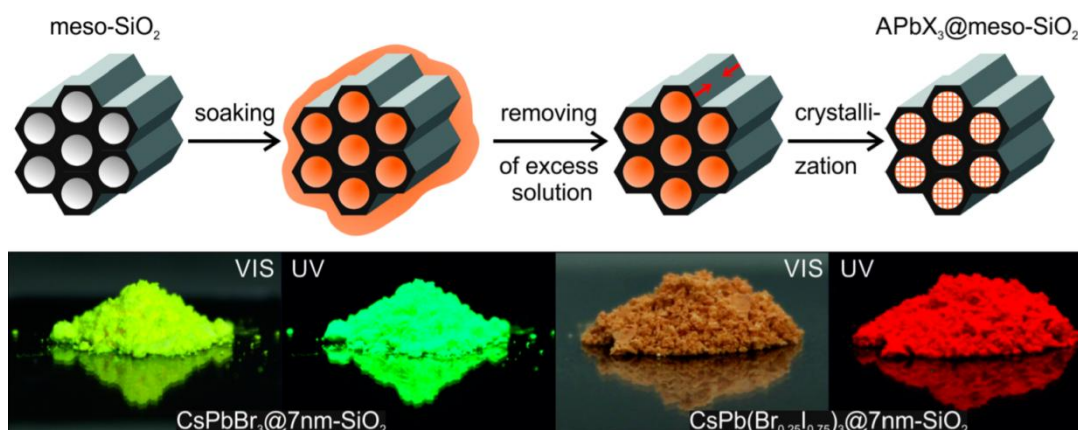


Рисунок 1.5 – Схема проведения внутриматричного синтеза

Шаблонный метод является универсальным и подходит для перовскитных кристаллов различного состава. Однако его применение ограничено трудностями, возникающими при необходимости постсинтетического удаления используемой матрицы. Кроме описанных выше подходов, существует также множество других успешных методов синтеза ABX_3 ПНК [17].

Толерантность к дефектам

Типичные коллоидные НК ABX_3 обладают яркой, с КВ ФЛ более 80%, узкополосной люминесценцией, которая слабо зависит от пассивации

поверхности [18]. Сохранение структурной целостности октаэдров галогенида свинца в ПНК влияет на стабильность оптических характеристик такого материала. При этом разкоординированность атомов приводит к возникновению дополнительных уровней в валентной зоне, или зоне проводимости вместо появления множества дополнительных уровней в центре запрещённой зоны, как происходит например с КТ. Существующие теоретические работы подтверждают данную особенность [19]. Кроме того, величина запрещенной зоны таких прямозонных материалов зависит от их химического состава [20–22].

Бессвинцовые НК перовскита

На данный момент наилучшими характеристиками светимости в ряду ПНК обладают галогенидные свинцовые НК, однако токсичность свинца препятствует распространению их коммерческого использования. Следствием этого стал тренд на проведение исследований, направленных на получение НК бессвинцовых перовскитов с сохранением требуемых характеристик. Создание бессвинцовых двойных ПНК, в которых элементарная ячейка удваивается, а два двухвалентных катиона свинца заменяются моно- и трехвалентными катионами, является новым подходом, расширяющим материальные возможности за пределы ограниченного двухвалентного катионного замещения. Основной проблемой двойных галогенидных перовскитов на текущий момент является их изначально непрямозонная энергетическая структура. Распространёнными способами решения данной проблемы является легирование НК, или использование пары различных веществ в качестве катиона «В».

Авторы работы [23] разработали успешный синтез бессвинцового двойного перовскита, который обладает эффективной и стабильной ФЛ, охватывающей почти весь видимый диапазон. Такое белое свечение вызвано

наличием самозахваченных экситонов, возникающих из-за искажения Яна–Теллера на октаэдре AgCl_6 в возбужденном состоянии (рисунок 1.6).

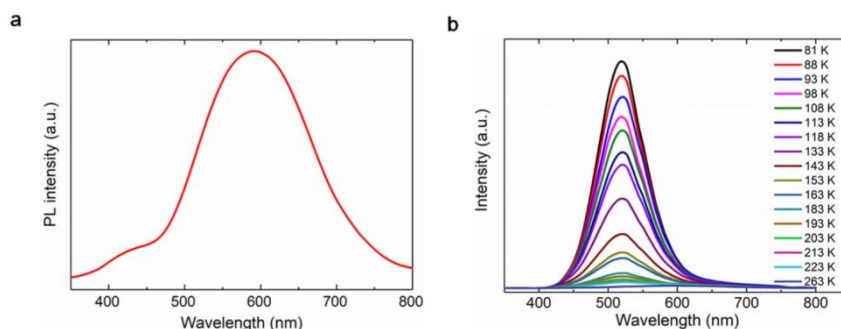


Рисунок 1.6 – Спектр ФЛ $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$: а) широкий спектр ФЛ, измеренный при комнатной температуре; б) спектры ФЛ при разных температурах, указанных в легенде

Легирование перовскита $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ катионами Na приводит к уменьшению количества каналов безызлучательной релаксации, что обусловлено изменением четности волновой функции самозахваченного экситона и уменьшением размерности полупроводника. Это в свою очередь приводит к увеличению эффективности ФЛ на три порядка по сравнению с исходным $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$. Оптимально легированный $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0,6}\text{Na}_{0,4})\text{InCl}_6$ с дополнительным легированием атомами Bi (0,04%) излучал теплый белый свет с КВ ФЛ равным $86 \pm 5\%$ более 1000 часов.

В статье [24] был разработан синтез бессвинцовых двойных НК перовскита $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cl}_6$, где $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и $0,9$, которые могут быть как непрямозонными, при $x = 0, 0,25$ и $0,5$, так и прямозонным при $x = 0,75$ и $0,9$. Прямозонные НК обладали в 3 раза большим поперечным сечением поглощения, более низкими подзонными ловушечными уровнями и 5-кратным увеличением КВ ФЛ по сравнению с тем, который наблюдался для НК $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ с непрямой запрещенной зоной. КВ ФЛ равный 36,6% для прямозонного НК сопоставима с результатами, которые наблюдаются для НК перовскита на основе свинца в фиолетовой области спектра. Помимо фиолетовой люминесценции с края фундаментальной полосы, прямозонный НК обладал ярко-оранжевым излучением на 570 нм. Яркое двухцветное –

фиолетовое и оранжевое излучение соответствуют разрешённому и запрещенному межзонному переходу соответственно (рисунок 1.7).

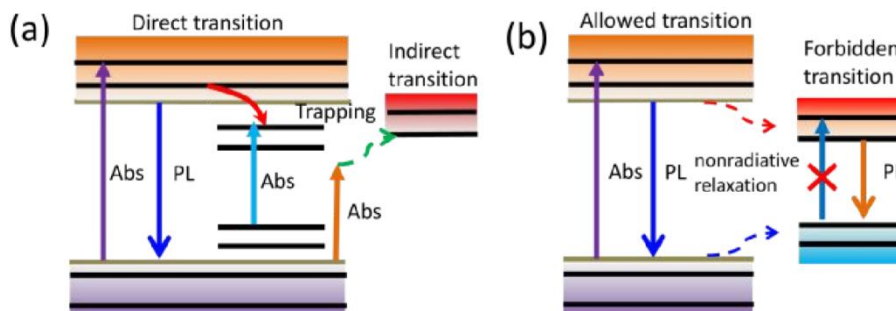


Рисунок 1.7 – Модель динамики носителей заряда: а) непрямозонного двойного перовскита $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ при $x = 0, 0.25$ и 0.5 ; б) прямозонного двойного перовскита $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ при $x = 0.75$ и 0.9

В статье [25] сообщается о нелегированных и легированных марганцем полностью неорганических бессвинцовых двойных ПНК: $\text{Cs}_2\text{NaIn}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cl}_6$ при $0 < x < 1$ и $\text{Cs}_2\text{NaIn}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cl}_6:\text{Mn}$ при $0 \leq x \leq 1$. Недопированные НК обладали ФЛ в синей области спектра и КВ равным 38%. В то время как легирование НК ионами Mn^{2+} позволило избежать экситонного излучения и реализовать яркое оранжево-красное излучение с КВ ФЛ равным 44,6% (рисунок 1.8).

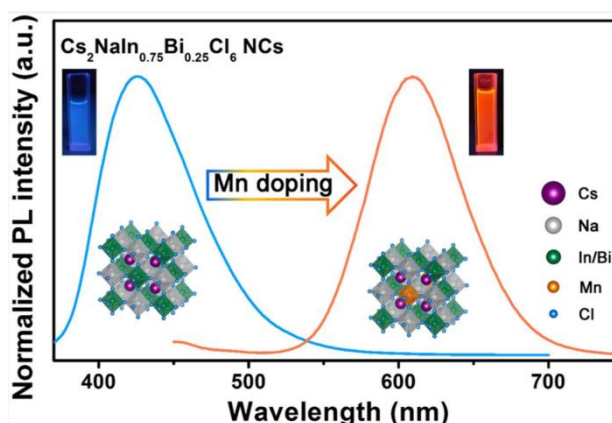


Рисунок 1.8 – Изменение спектра ФЛ при допировании ПНК $\text{Cs}_2\text{NaIn}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cl}_6$ ионами Mn^{2+}

Такие НК также имеют сверхдлинное время затухания ФЛ – 3-9 мс. Полоса ФЛ перестраивается от желтого (583 нм) к оранжево-красному излучению (614 нм) при увеличении содержания атомов In. Также излучение

материалов перовскита, легированных марганцем, обладает красным смещением при переходе от объемного материала к наноразмерным.

Выделяющейся из череды статей со схожим подходом к решению проблемы использования свинца в ПНК является работа, посвящённая использованию редкоземельных элементов. В данной статье [26] показано применение нового коллоидного подхода к синтезу бессвинцовых ПНК на основе CsEuCl_3 . НК CsEuCl_3 обладают полосой ФЛ с пиком на 435 нм и полушириной равной 19 нм (рисунок 1.9).

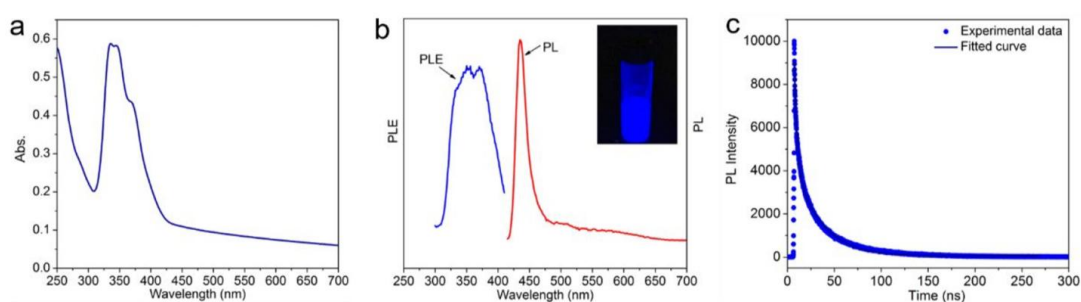


Рисунок 1.9 – а) Спектр поглощения НК CsEuCl_3 . б) Спектры ФЛ (красный) и возбуждения ФЛ (синий), зарегистрированный на 435 нм. На вставке показана фотография раствора CsEuCl_3 НК под УФ-лампой (365 нм). в) Кривая затухания ФЛ при регистрации на 435 нм

1.2 Сферы применения материалов типа перовскит

Фотовольтаика

В 2020 году NREL опубликовала данные, по которым существующие солнечные элементы на основе перовскитов на данный момент имеют эффективность преобразования до 25,5% (рисунок 1.10) [27,28].

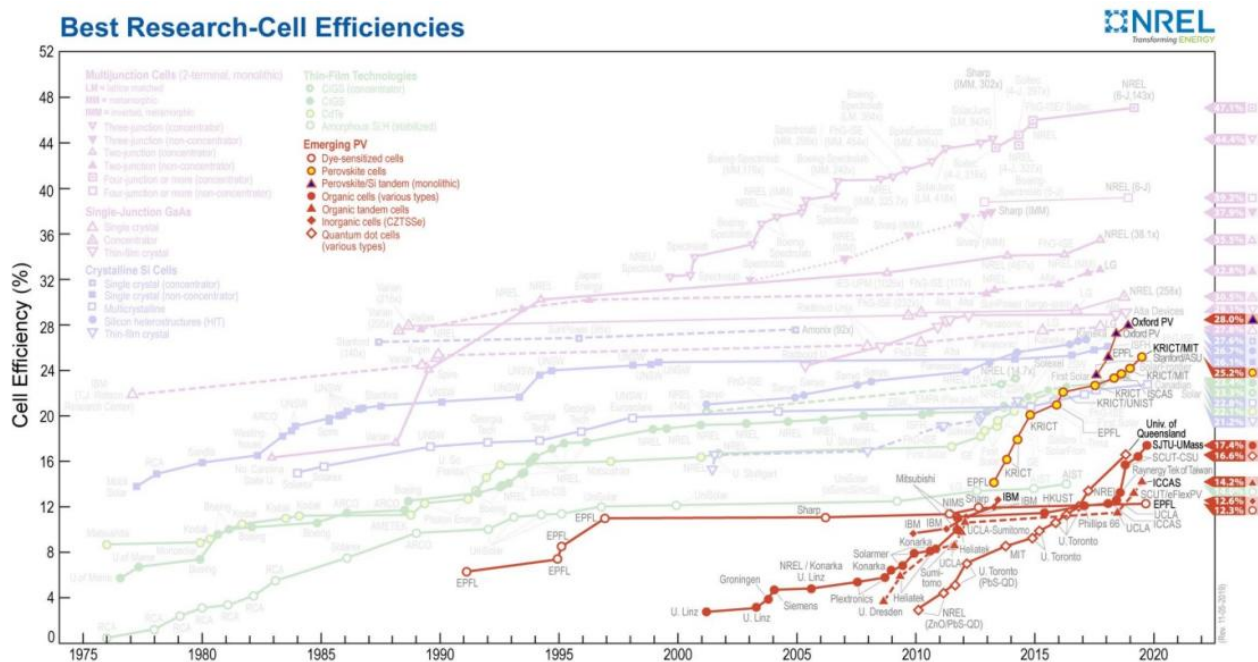


Рисунок 1.10 – Прогресс в улучшении эффективности фотовольтаических элементов. Солнечные ячейки на основе материалов перовскита обозначены оранжевыми кружками

В одной из обзорных статей [69] было показано, что фотоэлементы на основе перовскитов могут достигать теоретической пиковой эффективности равной 31%.

Эффективная длина диффузии электронов и дырок является одной из важнейших характеристик материала, используемого при производстве солнечных батарей. В работе [30] было показано достижение длины диффузии электронов (неосновных носителей заряда) в 10 мкм в перовскитных солнечных элементах, а при применении предложенного ими подхода в других галогенидных перовскитах длина диффузии носителей зарядов может составить порядка 100 мкм.

Большим преимуществом также является то, что такие элементы могут быть изготовлены с использованием тех же технологий производства, что в настоящий момент применяются при создании тонкопленочных кремниевых солнечных элементов [31]. Всё это обуславливает возможность построения

недорогих высокоэффективных фотоэлектрических приборов на основе перовскитных материалов [32,33].

Светоизлучающие диоды и лазеры

Создание светоизлучающих диодов и лазеров на основе ПНК считается обоснованным, поскольку они обладают достаточно высокими значениями КВ ФЛ [20]. Тем не менее на данный момент отрицательный фактор малой стабильности ПНК не позволяет реализовать потенциальные преимущества в виде отсутствия в составе редкоземельных и драгоценных металлов, а также относительно простого синтеза [34]. Хотя в последнее время ведутся множество исследований, направленных на решение данной проблемы.

В 2014 году была опубликована одна из первых работ [35], в которой была исследована возможность получения перестраиваемой в широкой области спектра узкополосной люминесценции у свинцовых $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ перовскитов, заключённых между слоями TiO_2 и полидиоктилфлуорена. Эта работа ознаменовала появление целого ряда статей, направленных на изучение создания светоизлучающих диодов. Были получены как «зелёные» на MAPbBr_3 ПНК [36] и CsPbBr_3 ПНК [37], «красные» на основе CsPbI_3 ПНК [38], так и «синие» светодиоды на основе $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ [39].

Одна из первых работ, демонстрирующих возможность получения лазерной генерации, была посвящена также свинцовым $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ перовскитам [40]. В данной работе использование активной среды, формируемой тонкой перовскитной плёнкой, позволило получить генерацию лазерного излучения в ИК диапазоне. Впоследствии была получена генерация на коллоидных ПНК, таких как нанокубы CsPbX_3 [41,42] и FAPbX_3 [43,44], нанопластины MAPbBr_3 [45], наностержни MAPbI_3 [46]. Также в работе [47] был описан синтез стабильных ПНК с возможностью при

двухфотонном возбуждении продемонстрировать эффективное оптическое усиление (рисунок 1.11).

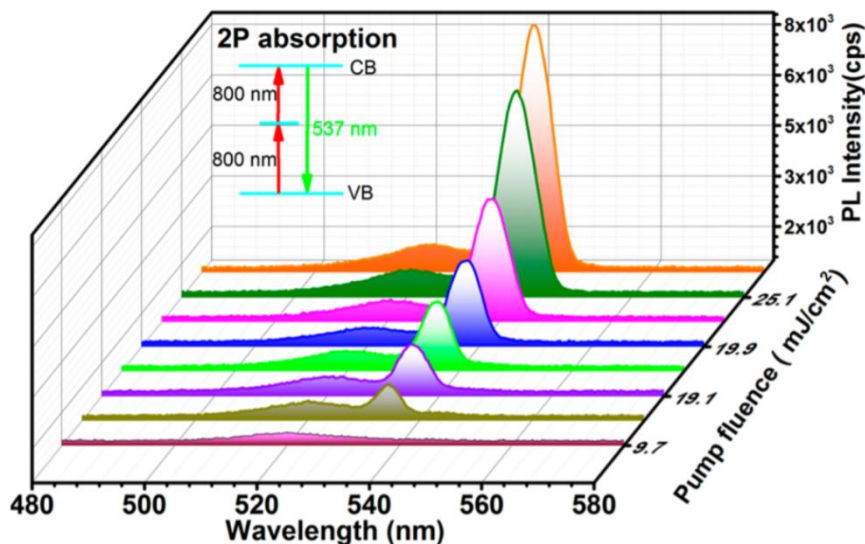


Рисунок 1.11 – Зависимость люминесценции плёнок CsPbBr₃ от накачки при двухфотонном возбуждении

1.3 Композиты на основе ПНК

Пассивация поверхности ПНК

Создание защитной оболочки с целью пассивации поверхности, является распространённым методом повышения стабильности ПНК. В работе [48] проведены исследования, посвященные увеличению стабильности CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) ПНК, обусловленной подвижностью ионов. Была использована стратегия синтеза, при которой происходит прикрепление *in situ* CsPbX₃ ПНК к поверхности наночастиц диоксида кремния. Данный синтез является двухстадийным и включает в себя получение наночастиц диоксида кремния с аминогруппой из смеси прекурсоров 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) и триметоксиоктадецилсилана, которые затем были использованы для индуцирования зародышеобразования и роста CsPbX₃ ПНК. В результате

были созданы композиты $\text{CsPbX}_3@CA\text{-SiO}_2$, схема получения и оптические свойства которых приведены на рисунке 1.12.

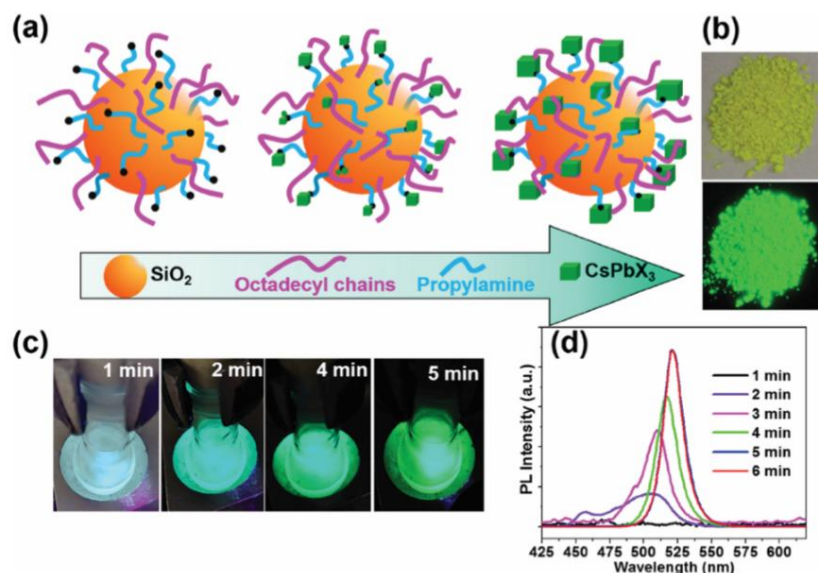


Рисунок 1.12 – а) Схема синтеза $\text{CsPbBr}_3@CA\text{-SiO}_2$. б) Фотографии композита при дневном и УФ освещении. в) Фотографии реакции в зависимости от времени (0–5 мин). д) Спектры ФЛ композитов $\text{CsPbBr}_3@CA\text{-SiO}_2$ при различных временах реакции

Длина волны ФЛ композита может быть настроена в диапазоне от 400 нм до 650 нм путем регулирования состава галогенида при сохранении высокого КВ ФЛ равного 76%, улучшенной фото- и аквастабильности.

В статье [49] были синтезированы CsPbBr_3 ПНК с зеленым излучением, встроенные в прочные и устойчивые к воздуху микрокристаллы гексабромида Cs_4PbBr_6 , имеющие форму ромбической призмы. На рисунке 1.13 приведена схема получения композита. КВ ФЛ образцов достигал 90%.

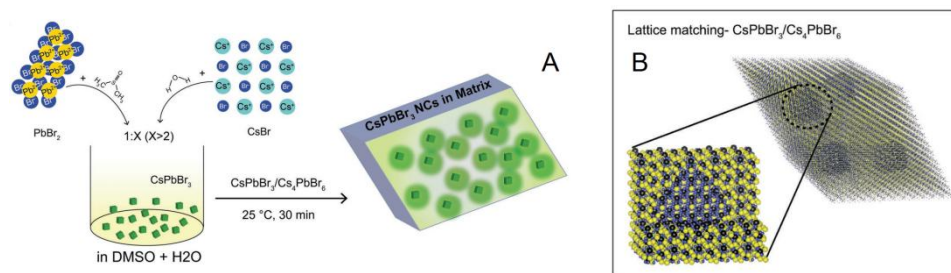


Рисунок 1.13 – А) Схема синтеза CsPbBr_3 ПНК в микрокристаллах Cs_4PbBr_6 .
 В) Теоретическая модель кристаллической решетки композита с кубическими включениями перовскита в ромбической матрице

Теоретическое моделирование и экспериментальные данные показали, что согласование решеток между НК и матрицей способствовали улучшению их пассивации, в то время как пространственные ограничения увеличивали скорость излучательной релаксации ПНК. Кроме того, диспергирование ПНК в матрице предотвращают их агломерацию, что также объясняет высокий КВ ФЛ композита.

В статье [50] сообщается об изготовлении нового гибридного материала путем инкапсуляции $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ПНК в металлоорганические каркасы на основе европия – Eu-MOF (рисунок 1.14).

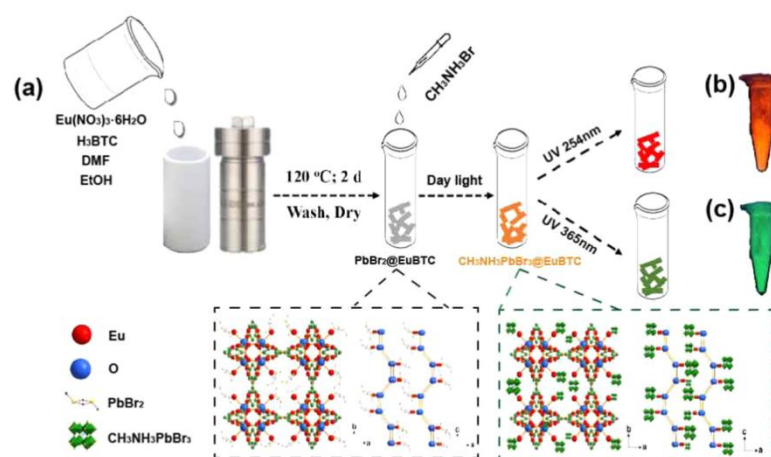


Рисунок 1.14 – а) Схематическая иллюстрация двухэтапного синтеза композитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{EuBTC}$. Изображения образца получаемого композита под воздействием УФ с длиной волны: б) 254 нм, с) 365 нм

Композитные материалы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{Eu-MOF}$ были синтезированы в два этапа: сначала формировался прекурсор $\text{PbBr}_2@ \text{Eu-MOF}$, а затем были сформированы композиты путем добавления $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ в реакционную колбу. Поэтому гибридные композиты обладали двумя полосами возбуждения, при этом их люминесцентные свойства зависели от температуры.

Работа [51] описывает синтез композита $\text{CsPbBr}_3@h\text{-Al}_2\text{O}_3$ на каркасе из оксида алюминия (Al_2O_3), который обладает яркой зеленой ФЛ даже после хранения в воде в течение 30 дней (рисунок 1.15).

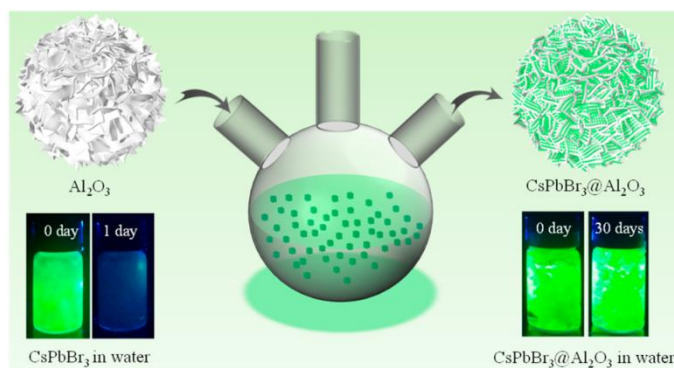


Рисунок 1.15 – Адсорбция *in situ* CsPbBr_3 ПНК на алюминиевом нанопорошке во время реакции горячего впрыска

Теоретические расчеты методом функционала плотности показали значительный перенос заряда и сильное кулоновское притяжение между CsPbBr_3 и Al_2O_3 . Возможность переноса заряда за счет модуляции подложки из оксида алюминия не только повысил внутреннюю стабильность CsPbBr_3 , но также способствовал снижению адсорбции воды ПНК.

В работе группы Zhou [52], чтобы повысить стабильность CsPbBr_3 ПНК был предложен метод электрораспыления для получения сверхстабильных и ярко люминесцирующих микросфер $\text{CsPbBr}_3@PS$. Полистирол является одним из самых распространенных оптически прозрачных полимеров, пригодных для встраивания ПНК. Изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), приведенные на рисунке 1.16, показывают, что микросферы $\text{CsPbBr}_3@PS$ имеют вогнутую полусферическую форму со средним размером ~ 10 мкм.

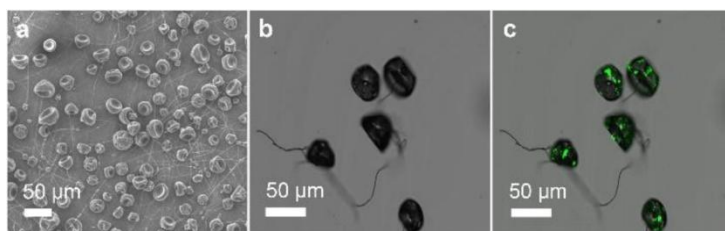


Рисунок 1.16 – а) СЭМ изображения $\text{CsPbBr}_3@PS$ микросфер.

Микроскопические изображения $\text{CsPbBr}_3@PS$ микросфер: б) в канале пропускания; с) в режиме наложения каналов люминесценции и пропускания

Кроме того CsPbBr_3 ПНК оказались равномерно распределены в матрице и обладали яркой люминесценцией. Для того, чтобы оценить устойчивость к окружающей среде и фотостабильность CsPbBr_3 ПНК, раствор микросфер $\text{CsPbBr}_3@PS$ хранили на воздухе в течение 10 дней или под воздействием УФ излучения в течение 5 часов. При сравнении спектров ФЛ композита и исходных ПНК не было отмечено значительного изменения максимальной интенсивности ФЛ.

В статье [53] был использован новый подход: сочетание физической и гидролитической упаковки для имплантации CsPbBr_3 ПНК и КТ Fe_3O_4 в мезопористые полистирольные микросферы. Затем на них была сформирована оболочка из диоксида кремния для формирования стабильных, безопасных и нетоксичных $(\text{CsPbBr}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4)@MPSs@SiO_2$ магнитооптических микросфер (рисунок 1.17).

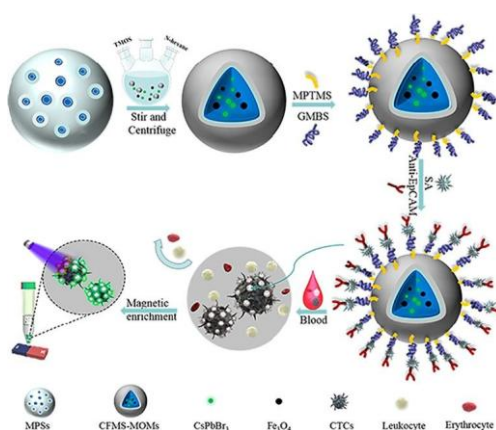


Рисунок 1.17 – Процесс формирования композитных $(\text{CsPbBr}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4)@MPSs@SiO_2$ микрочастиц

Способ упаковки с двойным ядром и оболочкой не только улучшил стабильность магнитооптических микросфер, но также позволил избежать прямого контакта между CsPbBr_3 ПНК и биологической мишенью, такой как

циркулирующие опухолевые клетки, чтобы решить проблему наличия тяжелого металла Pb в такой системе.

В работе [54] был исследован метод инкапсуляции с гидролизом для встраивания ПНК в мезопористые микросферы из полистирола, которые помещали в оболочку из диоксида кремния (рисунок 1.18).

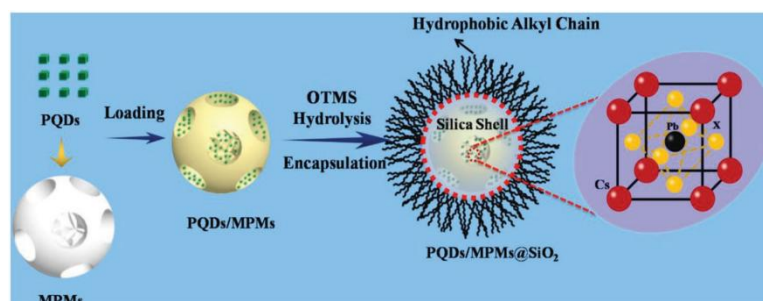


Рисунок 1.18 – Схема синтеза гибридных микросфер CsPbX₃/MPMs@SiO₂, полученных путём инкапсуляции с гидролизом

Полученные гибридные микросферы CsPbBr₃/MPM@SiO₂ обладали высоким КВ ФЛ, равным 84%. Сформированные защитные оболочки эффективно пресекали прямой контакт между внешними эрозионными частицами и ПНК. Полученные гибридные микросферы CsPbBr₃/MPM@SiO₂ обладали хорошей химической и физической стабильностью даже после помещения в деионизированную воду, изопропанол и нагревания. В частности, после хранения в воде в течение 30 дней было сохранено порядка 48% от начальной интенсивности ФЛ.

Также существует множество работ, в которых создание защитных структур проводилось одновременно с синтезом ПНК. Аминосодержащие молекулы, то есть АПТЭС, могут быть использованы в качестве буферного слоя между ПНК и оксидом кремния, или в качестве пассивирующего агента и прекурсора оболочки из оксида кремния [55].

Авторы работы [56] представили метод горячей инъекции для получения CsPbCl₃ ПНК в оболочке SiO₂ (рисунок 1.19).

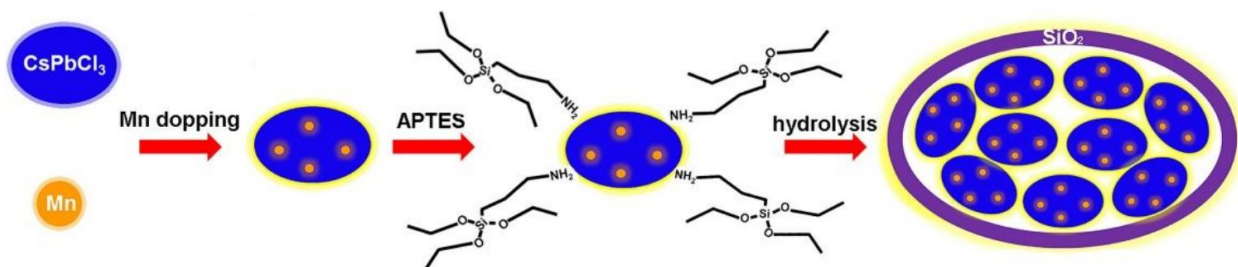


Рисунок 1.19 – Схематичное изображение процедуры синтеза композитов $\text{CsPbMnCl}_3@SiO_2$

Получаемый композитный материал имел заметную устойчивость к высокой температуре и влажности, поскольку тонкая оболочка SiO_2 может предотвратить повреждение ПНК влагой и кислородом. После хранения в условиях 65% влажности в течение 15 суток интенсивность ФЛ композитов $\text{CsPbMnCl}_3@SiO_2$ сохранилась на уровне 69%, а после отжига при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа – на 61,7%. Кроме того, оболочка из SiO_2 эффективно блокировала эффект анионного обмена, когда ПНК различного химического состава смешаны в растворе. Данный факт особенно привлекателен для практических приложений, таких как изготовление высококачественных устройств с белыми светодиодами.

Авторы статьи [57] сообщают, что использование редкоземельных легирующих примесей открыло новый путь ПНК на основе галогенидов свинца для применений в ближней ИК области спектра. В этом исследовании был разработан метод изготовления композита на основе SiO_2 , содержащего $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ ПНК, путем медленного гидролиза кремнийорганического прекурсора *in situ*. В качестве одного из прекурсоров использовался АПТЭС. Экспериментальные результаты показали, что ионы Yb^{3+} равномерно распределены в ПНК, а все ПНК были полностью покрыты плотным слоем SiO_2 (рисунок 1.20).

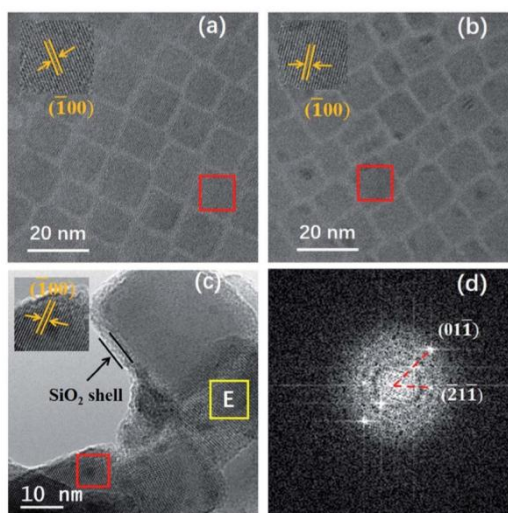


Рисунок 1.20 – а) Изображение с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) CsPbBr_3 ПНК с размером 8,4 нм; б) ПЭМ-изображение $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}_3^+$ ПНК с размером 8,3 нм; в) ПЭМ-изображение $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}_3^+@\text{SiO}_2$ с размером 13,5 нм. Изображения на вставках представляют соответствующие ПЭМ-изображения с высоким разрешением для выбранных ПНК в красном прямоугольнике; д) Изображение с преобразованием Фурье для выбранного $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}_3^+@\text{SiO}_2$ в области «Е»

Полученные ПНК обладали яркой ФЛ в ближней ИК области спектра с пиком на 985 нм, которая возникает из-за собственной ФЛ Yb_3^+ в ПНК. Результаты исследований показали, что оболочка из диоксида кремния может эффективно пассивировать оборванные связи на поверхности ПНК, что обуславливает высокий КВ ФЛ, малую полуширину и устойчивость к воздействию окружающей среды при нормальных условиях в течение более 15 дней.

Авторами работы [55] были исследованы неорганические CsPbI_3 ПНК со средним размером 15 нм. Анализ ФЛ показал, что CsPbI_3 ПНК имеют полосу ФЛ в красной области спектра с полушириной ~ 23 нм и КВ ФЛ равным 86%, но обладают недостаточную аква-, кислородо- и термостабильность. Для того, чтобы устранить эти недостатки, были разработаны нанокмозиты $\text{CsPbI}_3@\text{SiO}_2$ путем включения CsPbI_3 в матрицу. В этой работе был использован АПТЭС в качестве SiO_2 -закупоривающего агента для CsPbI_3 и в то же время прекурсора матрицы

диоксида кремния. Было обнаружено, что наноконпозиты $\text{CsPbI}_3@SiO_2$ не только сохраняют расположение пика ФЛ, аналогичное объемному CsPbI_3 , но также имеют улучшенную защиту от воздействия влаги, кислорода и тепла. При помещении в кипящую воду на 48 ч наноконпозиты $\text{CsPbI}_3@SiO_2$ сохраняют 95% начальной интенсивности ФЛ, в то время как объемный CsPbI_3 сохранил только 30% (рисунок 1.21).

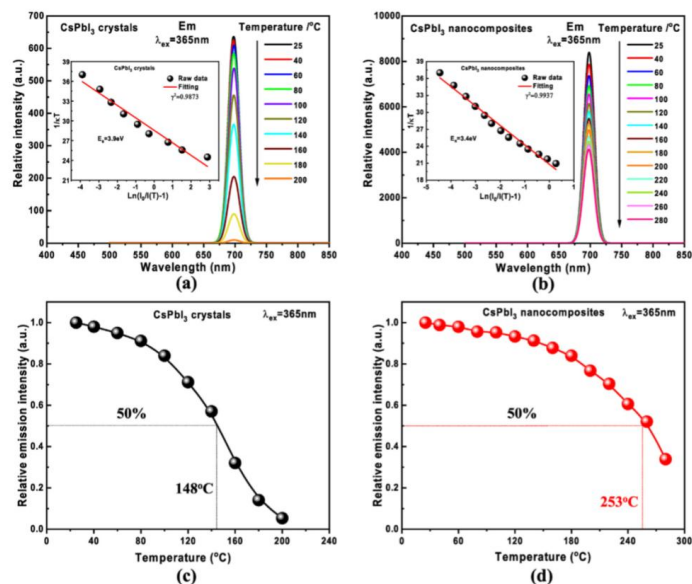


Рисунок 1.21 – Спектры ФЛ наноконпозитов CsPbI_3 (a) и $\text{CsPbI}_3@SiO_2$ (b) при возбуждении $\lambda=365$ нм при различных температурах синтеза. Усреднённая зависимость интенсивности ФЛ от температуры для нанокристаллов CsPbI_3 (c) и наноконпозитов $\text{CsPbI}_3@SiO_2$ (d)

Использование тетраэтилортосиликата в создании композитных материалов

Тетраэтилортосиликат широко используется в качестве прекурсора для формирования матриц из оксида кремния, а также для пассивации ПНК. ТЭС – химическое соединение $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, являющееся тетраэдрической молекулой (рисунок 1.22).

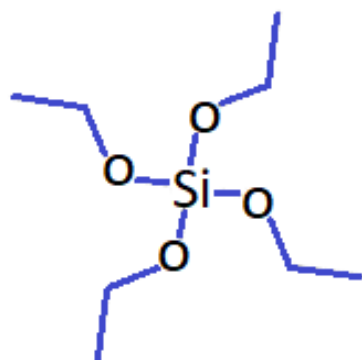
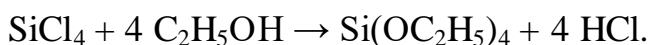
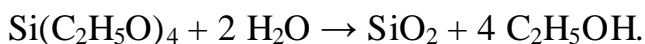


Рисунок 1.22 – Химическая структура ТЭС

Химический процесс получения ТЭС аналогичен другим представителям данной группы:



Данный алкоксид кремния при контакте с водой легко разлагается:



Нагрев при высокой температуре молекул ТЭС приводит к образованию SiO_2 :



Данный метод создания защитных твёрдых кремниевых оболочек и матриц является золь-гель процессом, протекающим через несколько циклов конденсации. Скорость данного процесса чувствительна к pH среды, соответственно кислоты и основания могут применяться в качестве катализаторов. Также широко распространён процесс Штебера [58,59].

ТЭС является более безопасным при работе в лаборатории из-за более низкой скорости гидролиза, чем ТМОС. Соответствующие исследования показали, что молекулы ТЭС могут быть использованы для обработки ПНК как во время, так и после синтеза. При добавлении ТЭС в реакционную колбу во время синтеза ПНК методом горячего впрыска *in situ*, образованная тонкая

оболочка из оксида кремния, дополнительно предотвращает анионный обмен галогенами между ПНК различного химического состава [60,61].

Внедрение ПНК в матрицы

Метод внедрения ПНК в защитные матрицы является довольно простым и часто применяемым в задачах повышения их стабильности. Такие матрицы могут быть произвольной формы, а выбор их структуры обуславливается по большей части направлением предполагаемого применения изготавливаемых композитных материалов.

В работе [62] исследовалась проблема нестабильности гибридных материалов перовскита, вызванная дефектными состояниями. Было предложено решение – внедрение ПНК в матрицу олигомерного кремния (ОК) в геометрии ядро-оболочка, которая могла бы синхронно пассивировать дефекты на поверхностях и границах ПНК. Была применена стратегия *in situ* внедрения ПНК в олигомерную SiO_2 матрицу (рисунок 1.23) путем тонкого регулирования гидролиза и поликонденсации ТЭС синхронно с кристаллизацией перовскита.

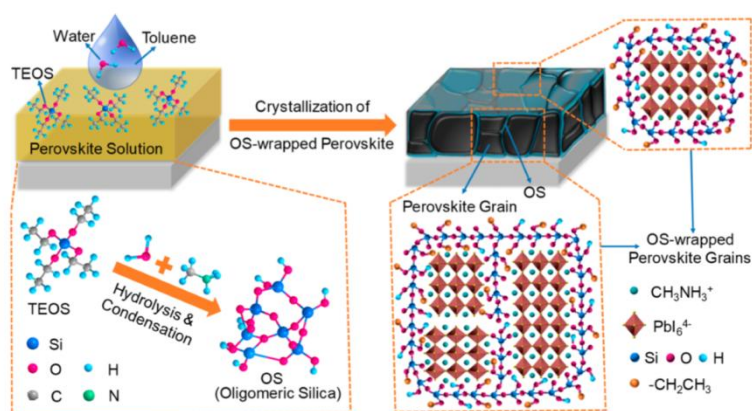


Рисунок 1.23 – Схематическое изображение процесса формирования *in situ* тонкой пленки перовскита, покрытого ОК

Наблюдалось значительное снижение плотности ловушек и увеличение времени жизни носителей заряда в перовскитах с оболочкой из ОК, что

привело к значительному улучшению характеристик. Что еще более важно, матрица ОК обладала способностью блокировать как внешние, так и внутренние каналы деградации, обеспечивала всестороннюю стабилизацию ПНК на наноуровне, что не только увеличило влагостойкость, но и стабильность.

В работе [63] коллоидные CsPbBr_3 ПНК были синтезированы методом горячей инъекции: сразу после образования ПНК были введены молекулы ТЭС для роста оболочек диоксида кремния *in situ*. После реакции в течение нескольких минут аморфные слои SiO_2 были успешно сформированы на поверхности CsPbBr_3 (рисунок 1.24).

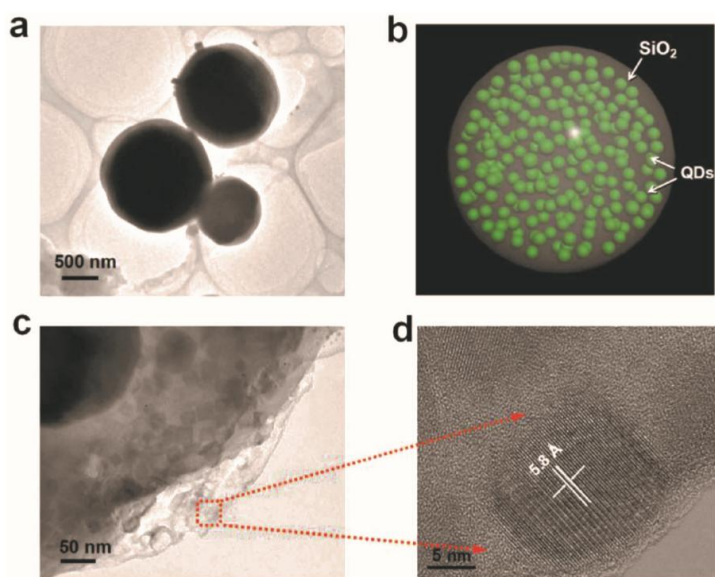


Рисунок 1.24 – ПНК, встроенные в сферу диоксида кремния. а) СЭМ-изображение сферы из SiO_2 с внедрёнными CsPbBr_3 ПНК. б) Схематическое изображение $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$. в) Увеличенное СЭМ-изображение части единичной $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$. д) ПЭМ-изображение с высоким разрешением типичных CsPbBr_3 ПНК, встроенных в сферу из SiO_2

Сфера из SiO_2 способствовала предотвращению анионного обмена различных галогенидных элементов между ПНК, за счёт чего была эффективно снижена вероятность их мерцания. Было отмечено, что при внедрении в безводные сферы SiO_2 порог усиленного спонтанного излучения CsPbBr_3 снизился на 50%. Кроме того, композит $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ обладал

стабильными люминесцентными характеристиками без заметного ухудшения при непрерывном интенсивном лазерном облучении в течение 12 часов.

В статье [64] сообщается о разработке химической модификации гидрофобных неорганических CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I) ПНК с помощью молекул ТЭС, полимера и лигандов исходных ПНК для получения поперечных связей и формирования оболочки из углеродных цепочек (рисунок 1.25).

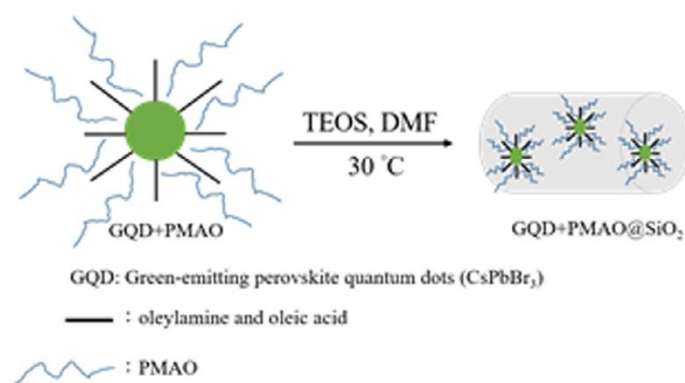


Рисунок 1.25 – Внедрение ПНК в матрицы диоксида кремния

В результате КВ ФЛ увеличен с 60 до 92%, а также полученные композиты обладали термической и фотохимической стабильностью.

В работе [65] сообщается о синтезе CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) ПНК, покрытых ультратонкой оболочкой из SiO_2 с помощью метода обратной микроэмульсии при комнатной температуре (рисунок 1.26).

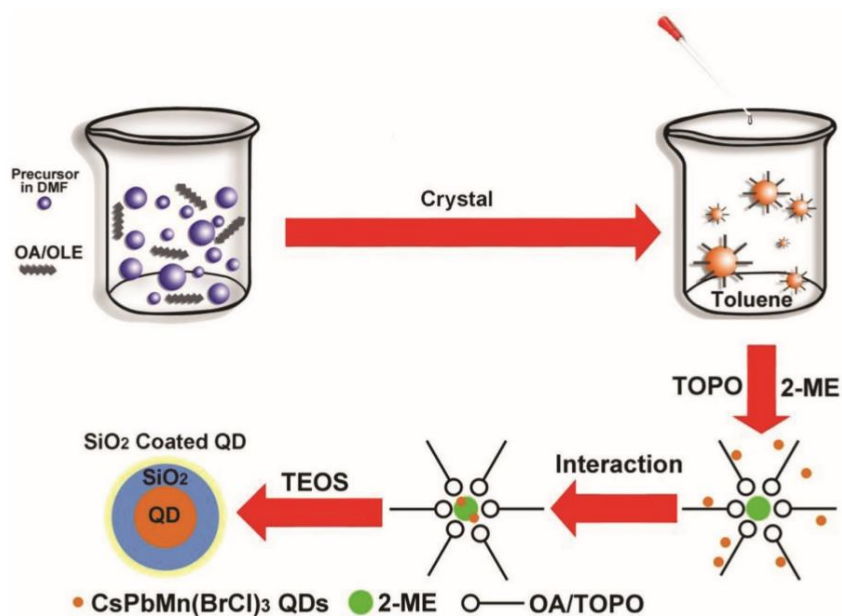


Рисунок 1.26 – Схематическое изображение процедуры синтеза ПНК $\text{CsPbMnX}_3@SiO_2$

Обнаружено, что путем включения сильно разветвленного закупоривающего лиганда – оксида триоктилфосфина, разрушение ядра CsPbMnX_3 , вызванное гидролизом ТЭС, может быть эффективно блокировано. Толщина оболочки из диоксида кремния может контролироваться в пределах 2 нм, что дает $\text{CsPbMnX}_3@SiO_2$ ПНК высокий КВ ФЛ равный 50,5%, а также улучшает термостойкость и водостойкость

В статье [66] для повышения стабильности $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ПНК были применены безводные SiO_2 покрытия из ТМОС и ТЭС. При идентичном процессе синтеза, при сравнении характеристик образцов через 4 дня, люминесценция образца с ТЭС была существенно ослаблена. Напротив, образец с ТМОС все еще сохранял яркую ФЛ (рисунок 1.27).

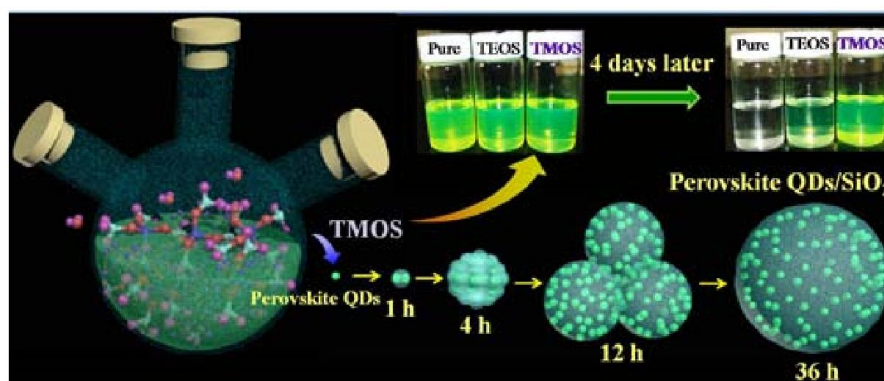


Рисунок 1.27 – Схема синтеза $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{SiO}_2$

По мнению авторов, в толуоле, используемом в синтезе, присутствовало небольшое количество воды, которое инициировало гидролиз молекул ТМОС/ТЭС. Было замечено, что константа скорости гидролиза ТМОС в четыре раза больше, чем у ТЭС. Таким образом, вода в толуоле потреблялась ТМОС быстрее, что привело к минимуму водную деградацию перовскита. Испытания на фотостабильность показали, что сигнал ФЛ ТМОС-модифицированных ПНК сохранялся на уровне 94,1% после освещения светодиодами с $\lambda=470$ нм в течение 7 ч при относительной влажности 60%, что было значительно выше, чем остаточная ФЛ на уровне 38,36% исходных ПНК.

Внедрение ПНК в Микросферы

Защитные матрицы, применяемые для внедрения ПНК, могут иметь различную природу и структуру. Распространённой формой таких матриц является сфера. Подобная форма обеспечивает более равномерное распределение ПНК на поверхности микрочастиц по сравнению с другими используемыми структурами неправильной формы.

Работа [67] описывает синтез высокостабильных $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ПНК, внедрённых в двойную гидрофобную оболочку SiO_2 и поливинилиденфторида ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@/\text{SiO}_2/\text{PVDF}$), путем инфильтрации

раствора прекурсоров НК в полые SiO_2 наносферы с последующей укупоркой поливинилиденфторидом (рисунок 1.28).

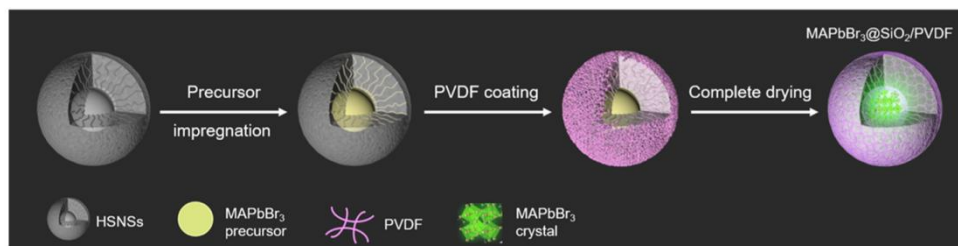


Рисунок 1.28 – Схематическое изображение синтеза наносфер $\text{MAPbBr}_3@SiO_2/PVDF$

В процессе синтеза полых наносфер SiO_2 были использованы как органические, так и неорганические прекурсоры, например, ТЭС. Благодаря двойной защите SiO_2 и поливинилиденфторидом, ПНК обладают значительно улучшенной устойчивостью к воздействию воды и УФ излучения.

В статье [68] CsPbBr_3 ПНК были внедрены в полые сферы из диоксида кремния с двойной оболочкой с помощью последовательного метода ионного наслаивания. Внутренняя оболочка $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ была создана в результате гидролиза смеси АПТЭС/ТЭС, в то время как внешняя оболочка SiO_2 была получена только из ТЭС. Данный процесс формирования оболочек из SiO_2 гарантирует введение химически активных аминогрупп во внутреннюю оболочку и обеспечивает химически инертную внешнюю оболочку, что облегчает селективное зарождение и рост CsPbBr_3 ПНК (рисунок 1.29).

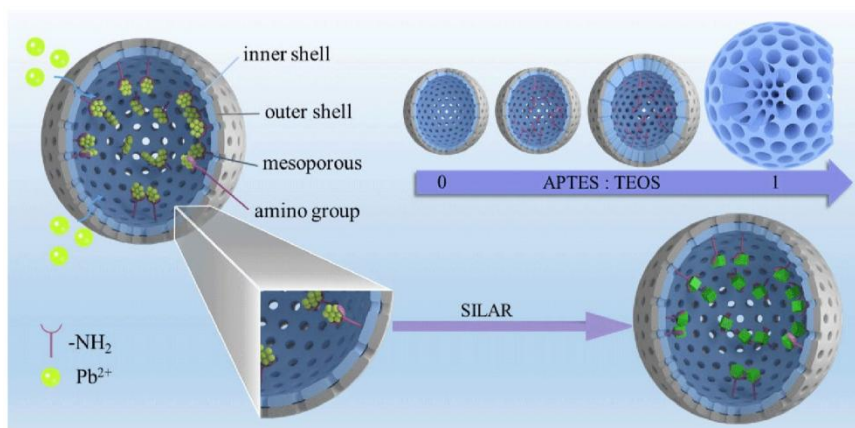


Рисунок 1.29 – Схематический процесс формирования полых наносфер $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ с двойной оболочкой с помощью последовательного метода ионного наслаивания

Аминогруппы, находящиеся внутри сфер, обеспечили прочное связывание CsPbBr_3 ПНК с их поверхностью, сохраняя при этом внешнюю поверхность без нарушений в структуре, что обеспечило высокую степень защиты ПНК от прямого воздействия атмосферы. Благодаря комплексной защите двухоболочечных полых сфер SiO_2 , композиты $\text{CsPbBr}_3/\text{SiO}_2$ имеют заметное повышение стабильности: после непрерывного воздействия УФ излучением в течение 72 часов остаточная интенсивность ФЛ составляла 89%, а при термообработке при 100 °С – 65%. Кроме того, CsPbBr_3 ПНК показали высокое значение КВ ФЛ, равное 89%, благодаря подавленной безызлучательной рекомбинации.

1.4 Выводы по главе

Нанокристаллы с симметрией кристаллической структуры типа перовскит находят применения во многих сферах деятельности. Однако их малая стабильность является фактором, уравнивающим преимущества которыми они обладают. Хотя молекулы ТЭС и АПТЭС оказались перспективными прекурсорами для изготовления стабильных ПНК, по-прежнему отсутствует полная информация об оптических свойствах наноструктурированного материала на основе таких модифицированных ПНК, включая влияние химического интерфейса на люминесцентные свойства таких композитов. Действительно, преимущества использования защитной матрицы в наноструктурированных материалах на основе ПНК включают не только сохранение оптических, или даже улучшение люминесцентных свойств ПНК, но и возможность изготовления материалов для активных сред новых фотонных устройств. Для таких приложений матрицы должны отвечать следующим требованиям: прозрачность,

стабильность при работе устройства, простота изготовления и возможность масштабирования производства. С точки зрения применения таких наноструктурированных материалов для лазерной генерации необходим контроль формы матрицы для создания условий резонанса и дальнейшего наблюдения усиленного спонтанного излучения и генерации.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Синтез CsPbBr₃ ПНК

В качестве реактивов были использованы: октадецен (90%), олеиламин (OlAm, 70%), карбонат цезия (Cs₂CO₃, 99,9%) и бромид свинца (PbBr₂, 98%) производства компании «Merck», а также олеиновая кислота (ОА, 85-92%) от компании «Fisher». Реактивы были использованы без дополнительной очистки. Синтез CsPbBr₃ ПНК (далее обозначенных как ПНК-1) был проведён согласно работе команды Коваленко [15]. Все процедуры были проведены с использованием линии шленка под потоком аргона. В процессе синтеза 5 мл раствора октадецена, 0,525 мл олеиновой кислоты и 7 мг Cs₂CO₃ были дегазированы при 150°C, затем добавлено 0,5 мл олеиламина и дегазировано еще раз. Далее было быстро введено 10 мкл HBr и 0,8 мл прекурсора PbBr₂ – 73,5 мг PbBr₂ в 1 мл диметилформамида. Через несколько секунд для гашения реакции было добавлено 20 мл ацетона. Раствор становился мутным, и его цвет медленно менялся на зеленый. После чего получившиеся ПНК были осаждены центрифугированием в течение 5 мин при 3500 об/мин, а затем повторно диспергированы в толуоле. На рисунке 2.1 приведено типичное ПЭМ изображение ПНК-1.

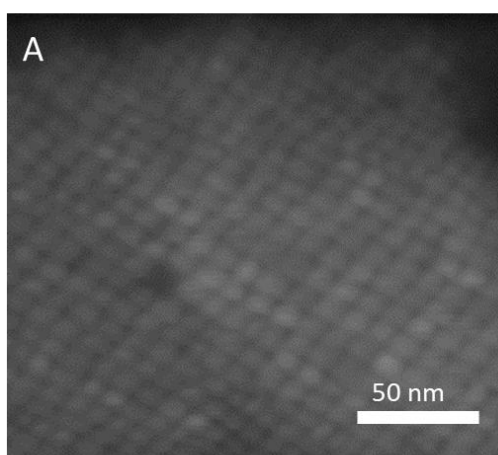


Рисунок 2.1 – Типичное ПЭМ-изображение ПНК-1

ПНК-1 обладают кубической формой со средним размером $10,0 \pm 1,5$ нм (рисунок 2.2).

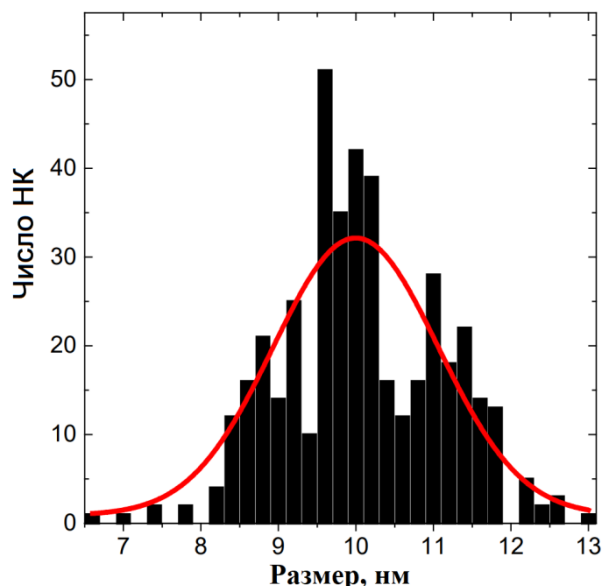


Рисунок 2.2 – Распределение ПНК-1 по размерам

Затем был выполнен синтез ПНК другого размера (ПНК-2), основанный на методике, описанной ранее в литературе [69]. К дегазированному раствору 1,25 мл октадецена с 0,125 мл олеиновой кислоты и 0,125 мл олеиламина было добавлено 10 мкл HBr и 0,1 мл прекурсора CsOA: 0,1 М, 0,35 г Cs_2CO_3 , дегазированного в 20 мл октадецена и 1,25 мл ОА при $150^\circ C$. После чего было введено 0,8 мл прекурсора $PbBr_2$: 0,2 М, 73,5 мг $PbBr_2$ в 1 мл ДМФ. Через 10 секунд было добавлено 20 мл ацетона для гашения реакции – раствор становился мутным, и его цвет медленно менялся до зеленого. Далее ПНК были осаждены центрифугированием при 3500 об/мин в течение 5 минут, а затем повторно диспергированы в толуоле.

В результате синтеза был получен коллоидный раствор ПНК-2 со средним размером 18 ± 4 нм. Типичное изображение со сканирующего электронного микроскопа показано на рисунке 2.3.

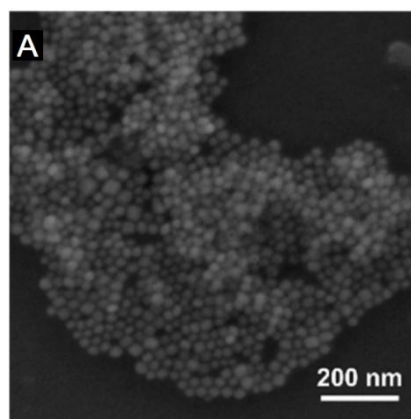


Рисунок 2.3 – Типичное СЭМ-изображение ПНК-2

2.2 Синтез пористых SiO₂ микросфер

Монодисперсные сферические микрочастицы пористого диоксида кремния диаметром 480 нм и 1,1 мкм были синтезированы в соответствии с ранее опубликованными работами [70,71]. Сначала частицы со средним размером пор ~3 нм были синтезированы путем контролируемой коагуляции кластеров кремнезем/поверхностно-активное вещество в сферические агрегаты с последующим отжигом при 550 °С [70]. Для получения используемых в данной работе пористых МС суспензия, состоящая из синтезированных частиц – 0,5 г, 1 г C₂H₅ОН – 95,7 об.% и 4 г NH₃•H₂O – NH₃ в H₂O, 24 мас.%, 99,99%, была помещена в автоклав и выдержана при температуре 120 °С в течение 1 ч [71]. Полученные МС были промыты 3 раза деионизированной водой и высушены при температуре 100 °С. Объем пор, измеренный методом адсорбционной порометрии азота, составлял 20% от общего объема МС. По данным азотной порометрии удельная поверхность и объем пор МС составили 68 м²г⁻¹ и 0,19 см³г⁻¹ соответственно, а средний диаметр пор – 19±11 нм (рисунок 2.4).

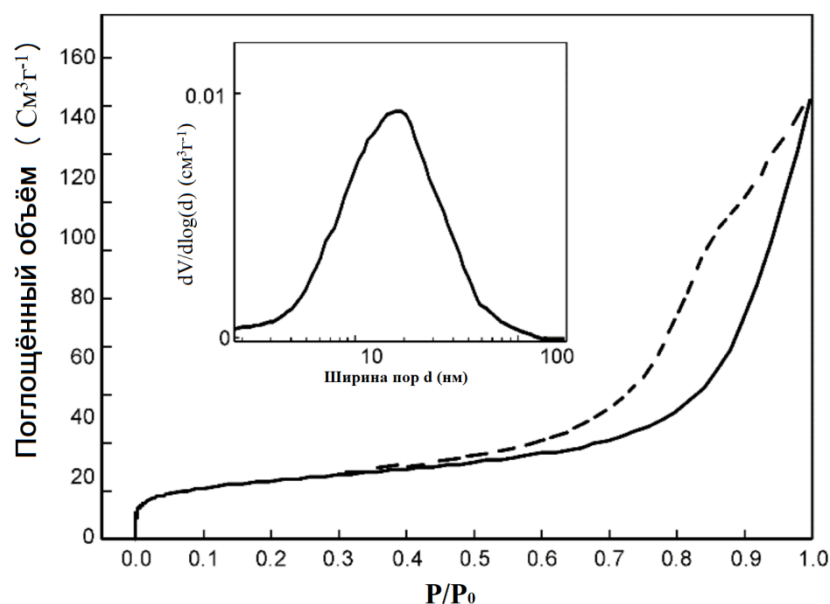


Рисунок 2.4 - Изотерма абсорбции-десорбции SiO₂ микросфер, вставка: распределение размеров пор [71]

Типичные СЭМ-изображения отдельных МС показаны на рисунке 2.5.

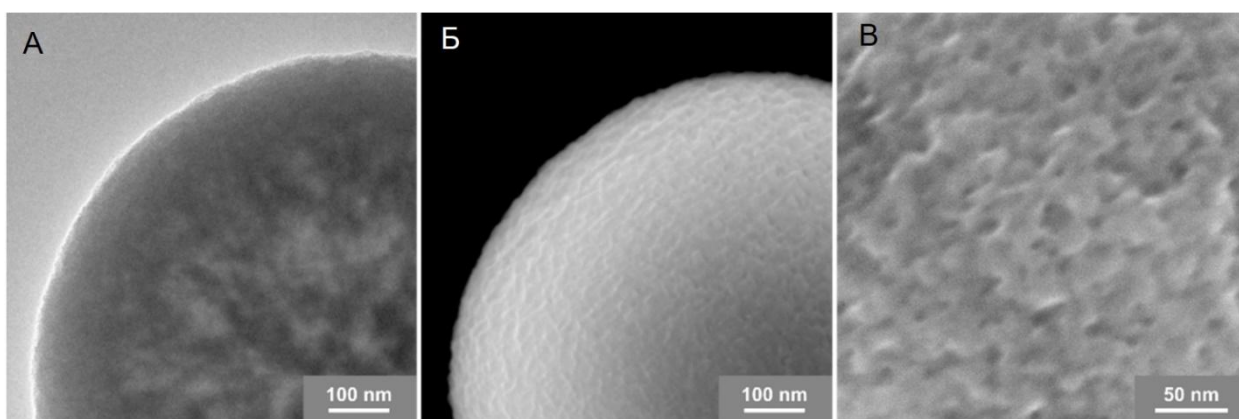


Рисунок 2.5 - Изображения микросфер с А) сканирующего и Б) просвечивающего электронного микроскопа; В) Морфология пор МС, изображение получено на сканирующем электронном микроскопе

2.3 Методы исследования

Для анализа морфологии и микроструктуры исследуемых образцов были получены изображения с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, а для их элементного анализа – энергодисперсионные рентгеновские спектры. Данные исследования были

выполнены на электронном микроскопе Merlin (Zeiss), работающем при напряжении 10 кВ, а также при 5 кВ и $WD = 3,4$ мм.

Для исследования наличия в образцах тех или иных функциональных групп был проведен анализ инфракрасных спектров с Фурье-преобразованием (ИК спектры), которые были получены на спектрофотометре Tenzor II (Bruker). С целью анализа люминесцентных характеристик были измерены спектры ФЛ, полученные на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Анализ спектров поглощения был проведён на основе данных, полученных на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu).

Оптическая визуализация с целью люминесцентного контроля процессов агрегации и получения люминесцентных спектров отдельных микрочастиц была проведена на конфокальном микроскопе LSM-710 (Zeiss), оснащённом объективом $50\times$ ($NA=0,95$) и источником возбуждения с длиной волны 405 нм. Для исследования процессов релаксации энергии фотовозбуждения были использованы кривые затухания ФЛ и карты времён затухания ФЛ, которые были получены на конфокальном микроскопе MicroTime100 (Picoquant), оснащённом объективами $20\times$ ($NA = 0,4$), $50\times$ ($NA = 0,95$) или $100\times$ ($NA=0,95$) с использованием импульсного лазерного возбуждения с длиной волны 405 нм, путем реализации метода время-коррелированного счета одиночных фотонов. Кривые затухания ФЛ были аппроксимированы с помощью многоэкспоненциальной функции: $I(t) = I_0 + \sum_i A_i \exp(-\frac{t}{\tau_i})$. Средние времена затухания ФЛ были рассчитаны согласно следующему выражению $\langle \tau \rangle = \sum A_i \tau_i^2 / \sum A_i \tau_i$. Для получения более точных результатов были проведены измерения для нескольких точек образца. Сигналы от отдельных микросфер были аппроксимированы моноэкспоненциальной функцией: $I(t) = I_0 + A \exp(-\frac{t}{\tau})$.

3 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПНК

3.1 Внедрение нанокристаллов в пористые микросферы

Для получения композита рNC@MS были использованы нанокристаллы ПНК-1. Спектры поглощения и ФЛ образца в растворе толуола показаны на рисунке 3.1.

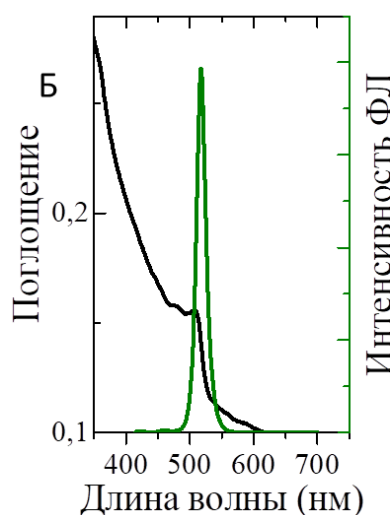


Рисунок 3.1 - Спектры поглощения (черный) и ФЛ (зеленый) ПНК.

Край полосы поглощения ПНК-1 наблюдается на 510 ± 5 нм, а полоса ФЛ имеет пик на 517 ± 2 нм с полушириной 19 ± 2 нм.

МС диоксида кремния были промыты с добавлением 500 мкл изопропанола путём перемешивания в течение 30 секунд и осаждения центрифугированием при 10000 об/мин в течение 30 секунд. Надосадочная жидкость была удалена, а осадок снова промыт, используя идентичную процедуру. Наконец, осадок МС был высушен в вакуумной печи при температуре 100 °С в течение 30 мин для выпаривания всего остаточного растворителя из их пор. 20 мкл исходного раствора ПНК-1 с концентрацией $\sim 10^{-5}$ М было добавлено к 2 мг промытых МС в центрифужной пробирке и оставлено на 5 мин для проникновения ПНК в поры. Затем МС были центрифугированы при 2000 об/мин в течение 60 секунд, что способствовало дальнейшему проникновению ПНК в поры МС. Далее осадок был промыт

для удаления ПНК с поверхности. Это было сделано путем добавления 500 мкл растворителя с последующим перемешиванием в течение 5 мин и центрифугированием при 10000 об/мин в течение 30 секунд с последующим удалением надосадочной жидкости. Процедуру промывания повторяли 1 – 3 раза. Полученный раствор был нанесен на предметные стекла для получения образцов, названных рNC@MS-T, рNC@MS-H, и рNC@MS-AO, где буквы T, H, и AO использованы для обозначения применяемых растворителей, а именно толуол (T), гексан (H), и смесь ацетон/октан (AO), соответственно. Эталонный образец, обозначенный как рNC-glass, был изготовлен также нанесением исходного раствора чистых ПНК-1 на предметное стекло. На рисунке 3.2 приведено типичное СЭМ изображение полученного композита. Видно, что изготовленные композитные МС представляют собой однородные частицы с гладкой поверхностью.

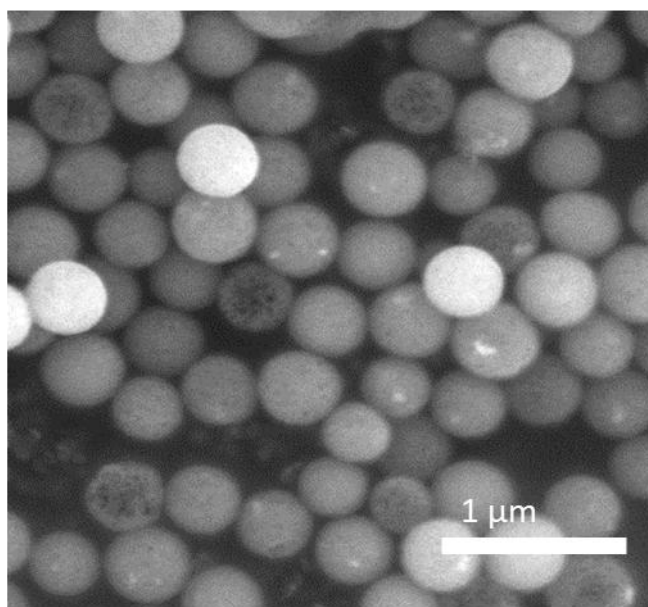


Рисунок 3.2 – СЭМ изображение рNC@MS-AO

Исследование химического состава нескольких областей рNC@MS-AO посредством энергодисперсионной рентгеновской (ЭРС) спектроскопии показало, что в МС присутствуют атомы Pb, которые входят в состав ПНК. Типичный спектр представлен на рисунке 3.3.

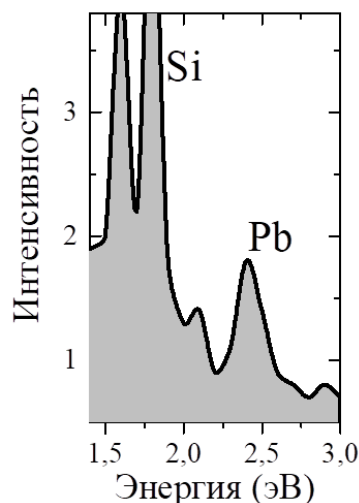


Рисунок 3.3 – ЭРС спектр pNC@MS-AO

Также в спектре ЭРС присутствует интенсивная полоса, относящаяся к атомам Si, входящего в состав MS. Принимая во внимание то, что сигнал ЭРС был получен с объема образца с латеральным размером в несколько микрометров, наличие полос, характерных для Si и Pb доказывает успешное внедрение ПНК в MS.

Были исследованы оптические свойства полученных композитных материалов. На рисунке 3.4 приведены спектры поглощения и ФЛ образцов.

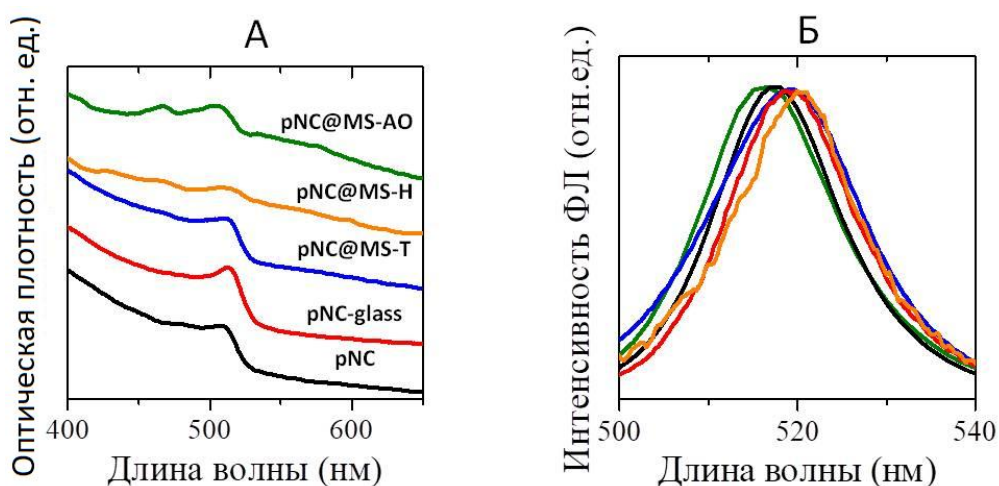


Рисунок 3.4 – А) Спектры поглощения и Б) ФЛ исходных ПНК-1 в растворе толуола (pNC, черный) и на стекле (pNC-glass, красный) и композитов pNC@MS-T (синий), pNC@MS-H (оранжевый) и pNC@MS-AO (зеленый).

Видно, что поглощение ПНК при внедрении в МС остается в той же спектральной области. При этом положение полосы поглощения остается практически не изменным для композитов, обработанных и нанесенных из неполярных растворителей (pNC@MS-T, pNC@MS-H), в то время как для композита pNC@MS-AO наблюдается небольшое смещение полосы в коротковолновую область спектра. Положение и ширина полосы на половине амплитуды интенсивности (полуширина полосы) ФЛ композитов практически не изменилась в сравнении с исходным раствором ПНК-1. Спектральные параметры композитов в сравнении с ПНК в толуоле и на стекле приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Обобщение оптических характеристик образцов.

Образец	Пик поглощения (нм)	Пик ФЛ (нм)	Полуширина пика ФЛ (нм)	КВ ФЛ (%)*
pNC	510±5	517±2	19±2	22
pNC-glass	515±5	519±2	19±2	14.5
pNC@MS-H	510±5	520±2	19±2	4.9
pNC@MS-T	510±5	519±2	19±2	5.3
pNC@MS- АО	505±5	517±2	19±2	7.8

* невозможность обеспечить встраивание ПНК во все МС, а также перепоглощение и рассеяние света композитом влияют на измеренные величины КВ ФЛ и приводят к регистрации заниженных значений.

Образец pNC@MS-AO был подробно исследован с применением методов микроскопии, таких как лазерная сканирующая люминесцентная

микроскопия и визуализация карт времён затухания ФЛ. На рисунке 3.5 показано наложение изображений образца рNC@MS-АО, зарегистрированных в каналах люминесценции и пропускания.

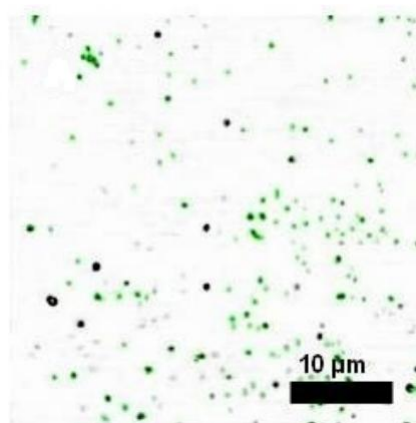


Рисунок 3.5 – Наложение микроскопических изображений, полученных в каналах люминесценции и пропускания образца рNC@MS-АО

Около 90% от общего количества МС действительно содержат люминесцентные ПНК. Те МС, которые на микроизображениях видны как темные области (около 10%), не содержат люминесцентных ПНК. Это скорее всего связано с меньшим размером пор и каналов в некоторых МС, что препятствует эффективному проникновению ПНК и заполнению объема МС. Также было установлено, что сигнал ФЛ практически отсутствует в агломератах рNC@MS, что очевидно связано с реабсорбцией возбуждающего света или взаимодействием внутри разупорядоченных ансамблей МС. Подобные явления часто обуславливаются резонансным переносом энергии фотовозбуждения [72,73]. Анализ спектров ФЛ, зарегистрированных от отдельных рNC@MS, показал, что положение пика ФЛ изменяется в пределах 5 нм от среднего значения для ансамбля МС равного 517 нм, как показано на рисунке 3.6.

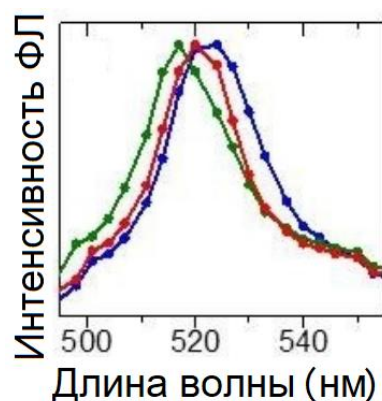


Рисунок 3.6 – Нормированные спектры ФЛ трёх типичных композитных МС образца pNC@MS-AO

Также была исследована кинетика ФЛ. Как видно из рисунка 3.7, времена затухания отдельных pNC@MS различаются - цвет каждой отдельной точки представляет среднее время затухания ФЛ.

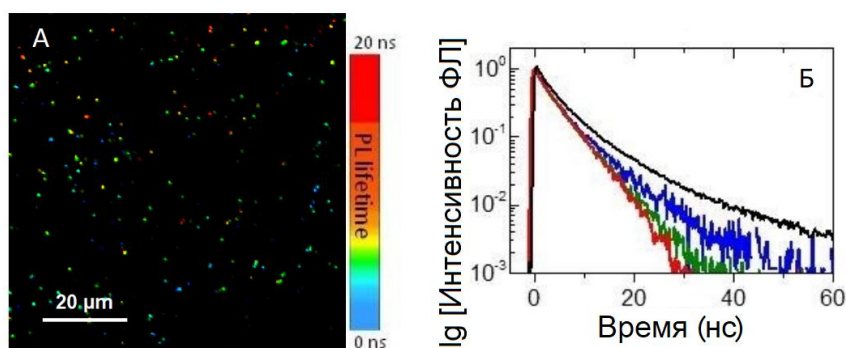


Рисунок 3.7 – Люминесцентные параметры образца pNC@MS-AO, А) Карта времен затухания ФЛ, цвет показывает среднее время затухания ФЛ согласно легенде; Б) Нормированные кривые затухания ФЛ трёх типичных композитных МС (синие, красный и зеленый) в сравнении с измерениями ансамбля ПНК в растворе толуола (чёрный)

Кривые затухания ФЛ были аппроксимированы моноэкспоненциальной зависимостью, время затухания ФЛ образца pNC@MS-AO находится в пределах от 2,8 до 7,3 нс со средним значением $4,8 \pm 1,5$ нс. Это значение хорошо согласуется с данными из литературных источников, полученных ранее для композитов на основе нанокристаллов перовскита [74–76]. Кривая затухания ФЛ ПНК в растворе толуола была аппроксимирована биэкспоненциальной функцией, параметры которой приведены в таблице 2. Среднее время затухания ФЛ составило $6,7 \pm 1,0$ нс, что несколько превышает

значение, наблюдаемое для композитов. Уменьшение времени затухания ФЛ для твердотельных композитов на основе люминесцирующих нанокристаллов по сравнению с их коллоидными растворами является довольно распространенным явлением. В то же время наблюдаемая здесь разница в значениях несущественна, что указывает на то, что встраивание ПНК в МС диоксида кремния не приводит к значительному увеличению количества каналов безызлучательной релаксации фотовозбужденных носителей заряда.

Таблица 2 – Параметры аппроксимации кривых затухания ФЛ

Образец	A_1	τ_1 (нс)	A_2	τ_2 (нс)	$\langle \tau \rangle$ (нс)
pNC	0.68	$2,4 \pm 0,5$	0.36	$7,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 1,0$
pNC@MS-AO	1	$4,8 \pm 1,5$	-	-	$4,8 \pm 1,5$
pNC@MS-AO после экспонирования УФ	1	$3,6 \pm 1,5$	-	-	$3,6 \pm 1,5$

3.2. Исследование стабильности композитов на основе ПНК

Стабильность оптических параметров является решающим фактором в работе фотонных и оптоэлектронных приборов, особенно, когда речь идет о материалах на основе ПНК [77]. В данной работе была исследована стабильность параметров ФЛ образцов pNC@MS, нанесенных на стеклянные подложки из различных растворителей. Образцы были исследованы в течение 3 месяцев хранения при нормальных условиях. Полоса ФЛ образцов была аппроксимирована функцией Гаусса, значения положения пика, полуширины и интегральной интенсивности ФЛ образцов приведены на рисунке 3.8 А–В.

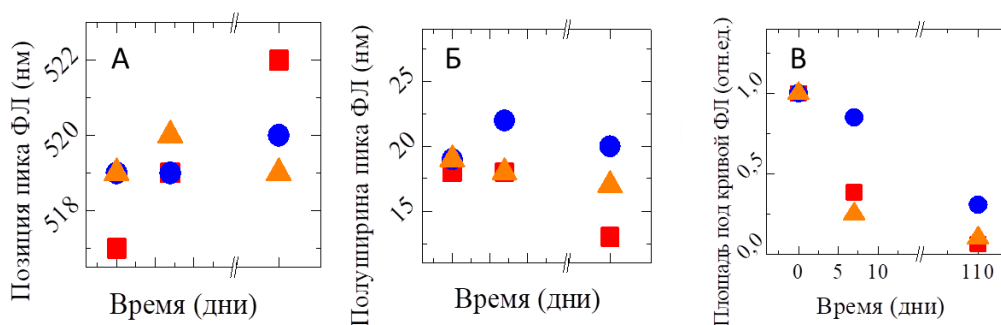


Рисунок 3.8 – Изменение параметров полосы ФЛ со временем хранения образцов pNC-glass (красные квадраты), pNC@MS-T (синие круги), pNC@MS-H (оранжевые треугольники): А) положение пика, Б) полуширина пика, В) интегральная интенсивность

Для образца pNC-glass наблюдается значительное изменение параметров ФЛ при хранении образца в атмосфере (красные квадраты на рисунке 3.8 А–В): пик ФЛ был смещён с 517 до 522 нм, а интегральная интенсивность ФЛ снижена до 6% от исходного значения после 110 суток хранения. Напротив, как для образцов pNC@MS-T, так и для образцов pNC@MS-H положение пика ФЛ и полуширины практически не изменяются (синие круги и оранжевые треугольники на рисунке 3.8 А–Б). Образец pNC@MS-T был наиболее стабильным и сохранил 85% от начальной интенсивности ФЛ в течение 7 дней хранения. После 110 дней хранения интегральная интенсивность ФЛ снизилась до 31% и 11% для образцов pNC@MS-T и pNC@MS-H, соответственно.

Образец pNC@MS-AO был подвержен воздействию интенсивного УФ излучения с длиной волны $\lambda = 365$ нм со средней энергией излучения 200 мкДж/см² в течение 1 часа. Рисунок 3.9 показывает, что в образце pNC@MS-AO, после УФ облучения сохранилось достаточно большое количество люминесцирующих МС.

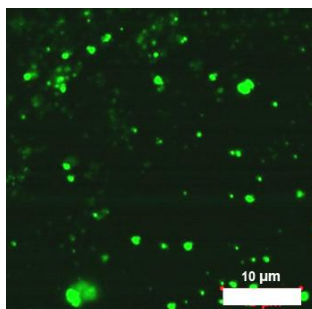


Рисунок 3.9 – Микроизображение, полученное в люминесцентном канале после засветки лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 365$ нм

Анализ микроизображений сигнала ФЛ, собранных до и после УФ облучения, показал, что процент люминесцирующих МС в образце остался прежним, при этом интенсивность ФЛ некоторых МС уменьшилась. В то же время параметры ФЛ, такие как положение пика и полуширина, соответствовали исходным параметрам образца рNC@MS-AO. Кривые затухания ФЛ образца рNC@MS-AO после УФ облучения также были описаны моноэкспоненциальной зависимостью (рисунок 3.10).

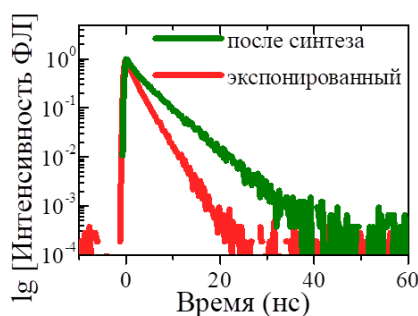


Рисунок 3.10 – Кривые затухания ФЛ порядка 100 частиц до (зеленый) и после (красный) воздействия УФ излучения

Данное наблюдение показывает, что для композитов УФ облучение не приводит к появлению новых каналов релаксации фотовозбужденных носителей заряда. Среднее время затухания ФЛ для образца после УФ облучения составило $3,6 \pm 1,5$ нс, что несколько меньше по сравнению со значением, наблюдаемым для исходного образца ($4,8 \pm 1,5$ нс). Полученные результаты свидетельствуют о том, что пористые МС диоксида кремния обеспечивают достаточную защиту от деградации структуры ПНК и,

соответственно, позволяют сохранить параметры ФЛ люминесцентных композитов, как при хранении при нормальных условиях, так и под воздействием ультрафиолетового излучения.

3.3. Водорастворимые композиты на основе ПНК

Исследования описанные выше относятся к композитам, полученным в органических растворителях. Для расширения области применения таких образцов необходимо получить композиты, которые могут быть диспергированы в полярных растворителях, в том числе воде. Такие композиты перспективны для различных методов биовизуализации, включая лазерную накачку инфракрасными источниками света через многофотонное поглощение, что особенно важно для биологических применений [78]. Для изготовления вододиспергируемых композитов на основе ПНК был использован метод послойного покрытия (Layer-by-Layer [79]) pNC@MS-AO с использованием противоположно заряженных полиэлектролитов: поли(аллиламина гидрохлорида) (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) и поли(4-стиролсульфоната натрия) (Poly(styrenesulfonate), PSS), как схематически показано на рисунке 3.11.

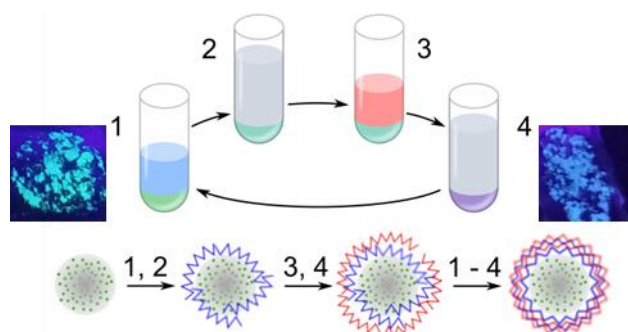


Рисунок 3.11 – Схема послойного наесения полимерной оболочки на MC с ПНК для получения вододиспергируемого образца pNC@MS-PAH/PSS: этап 1 – осаждение PAH; этапы 2 и 4 – промывка водой, этап 3 – осаждение PSS. Также представлены изображения pNC@MS-AO (слева) и pNC@MS-PAH/PSS (справа), при освещении светом с длиной волны 365 нм

Процедура состоит из четырех последовательных этапов, а именно: 1 – обработка образца положительно заряженным полиэлектролитом PАН; 2 и 4 – промывка водой; и 3 – обработка образца отрицательно заряженным полиэлектролитом PSS. На первой стадии к 2 мг высушенного композита рNC@MS-AO было добавлено 1 мл водного раствора положительно заряженного полиэлектролита PАН в 0,5 М NaOH (концентрация 6 мг/мл; рН = 6,5). Смесь была перемешана в течение 10 мин, а MC осаждены центрифугированием при 3000 об/мин в течение 40 секунд. Надосадочная жидкость была удалена, а к осадку добавлен 1 мл воды. Полученный раствор был перемешан в течение 10 мин и центрифугирован при 3000 об/мин в течение 40 секунд (этап 2). Осадок был смешан с 1 мл 0,5 М NaCl раствора PSS с концентрацией 6 мг/мл и рН 6,5 (этап 3). Полученную смесь была обработана в шейкере в течение 10 мин, а MC осаждены центрифугированием со скоростью 3000 об/мин в течение 40 секунд. Надосадочная жидкость была удалена, к осадку добавлен 1 мл воды. Раствор был перемешан и центрифугирован, как описано выше (этап 4). Этапы 1–4 были повторены еще раз, что привело к образованию рNC@MS, покрытого полимерными слоями PАН/PSS/PАН/PSS, который был обозначен как образец рNC@MS-PАН/PSS. Этот композит был диспергирован в воде и для дальнейших исследований осаждён из водного раствора на предметное стекло. Фотографии исходных образцов рNC@MS-AO и рNC@MS-PАН/PSS на стекле, снятых при УФ облучении, показаны слева и справа на рисунке 3.11, соответственно. После покрытия рNC@MS-AO полимерными слоями и диспергирования в водном растворе, полученный композит оставался люминесцентным (рисунок 3.12).

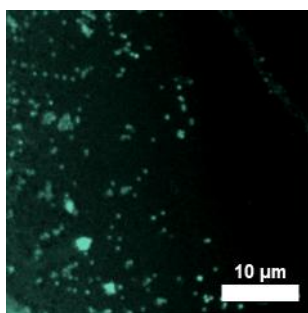


Рисунок 3.12 – Микроизображение ФЛ pNC@MS-PAH/PSS

Видно, что pNC@MS-PAH/PSS имеют тенденцию образовывать агломераты при осаждении на стеклянную подложку. Однако, в отличие от агломератов, образцованных pNC@MS в органических растворах, агломераты pNC@MS-PAH/PSS оставались люминесцирующими. На рисунке 3.13 приведена карта времен затухания ФЛ pNC@MS-PAH/PSS. Видно, что как отдельные микросферы, так и их агломераты обладают схожими временами затухания ФЛ.

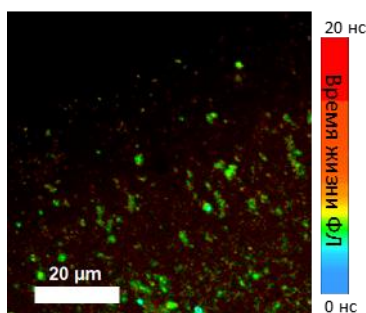


Рисунок 3.13 – Карта времён затухания ФЛ образца pNC@MS-PAH/PSS

На рисунке 3.14 А и Б представлено сравнение спектров ФЛ и кривых затухания ФЛ образцов pNC@MS-AO и pNC@MS-PAH/PSS, где сигнал был собран примерно от 100 частиц.

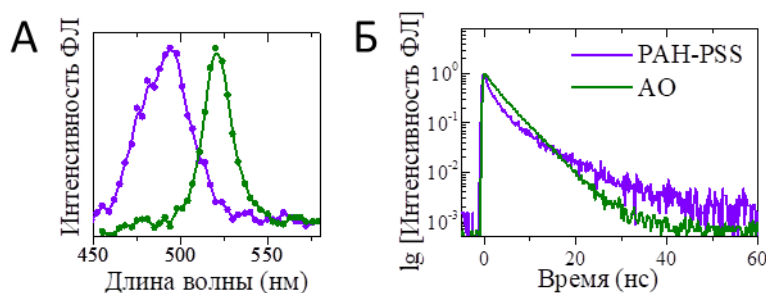


Рисунок 3.14 – А) Спектры ФЛ и Б) Кривые затухания ФЛ, собранные с порядка 100 частиц, рNC@MS-РАH/PSS (фиолетовый) и рNC@MS-АО (зеленый)

Полоса ФЛ рNC@MS-РАH/PSS сдвинута в синюю область спектра на 26 нм по сравнению с полосой рNC@MS-АО, а полуширина ФЛ увеличилась с 19 до 36 нм. Такие заметные изменения скорее всего вызваны изменением окружения ПНК вблизи поверхности МС. В работе [80] было показано, что взаимодействие с H₂O приводит к фазовому переходу материала CsPbBr₃ к CsPb₂Br₅ с выраженным смещением оптических переходов в синюю область спектра. В другой аналогичной работе [81] было показано, что покрытие CsPbBr₃ ПНК слоем CsPb₂Br₅ приводит к повышению их стабильности в полярных растворителях вместе с небольшим смещением полосы излучения в синюю область спектра. Таким образом, можно сделать вывод о том, что смещение ФЛ в синюю область спектра образца рNC@MS-РАH/PSS связано с фазовым переходом ПНК, расположенных вблизи поверхности МС, на которые с большой долей вероятности влияют молекулы H₂O, проникающие в полимерную сеть. Кривая затухания ФЛ рNC@MS-РАH/PSS аппроксимирована биэкспоненциальной функцией, среднее время затухания ФЛ составило 4,4±0,8 нс. Часть ПНК внутри частиц рNC@MS-РАH/PSS взаимодействуют только с матрицей, в то время как ПНК, расположенные вблизи поверхности, могут также взаимодействовать с полимерными цепочками на поверхности МС, а именно с группой NH²⁺ в полиэлектролите РАH. Данный факт предположительно влияет на процесс излучательной рекомбинации носителей заряда, что приводит к появлению второй компоненты в затухании ФЛ [82].

3.4. Исследование влияния интерфейса в композитах на основе ПНК

Для исследования влияния химического состава интерфейса были выбраны два вещества: молекулы ТЭС, и раствор HCl. Как показал литературный обзор, молекулы ТЭС часто используются при пассивации

поверхности ПНК, создавая защитную оболочку на их поверхности. При этом данные молекулы, как прекурсоры диоксида кремния, могут легко реагировать с выбранной для исследований пористой матрицей и прикрепляться к поверхности пор. Обработка раствором кислот зачастую приводит к увеличению заряженных групп на поверхности пор, в том числе ее окислению, что также изменяет химический состав интерфейса ПНК/матрица и может в дальнейшем повлиять на процесс формирования композита и его оптические свойства.

Предварительные исследования влияния химии поверхности ПНК на их оптические свойства были проведены на примере ПНК-2, обработанных молекулами ТЭС и NH_4Cl . Для этого коллоидные растворы ПНК-2 были смешаны с насыщенными растворами интересующих молекул и перемешены в течение более 12 часов. Затем ПНК были тщательно промыты ацетоном, для удаления избытка молекул, не прореагировавших с поверхностью. На рисунке 3.15 приведены спектры поглощения растворов образцов ПНК-2.

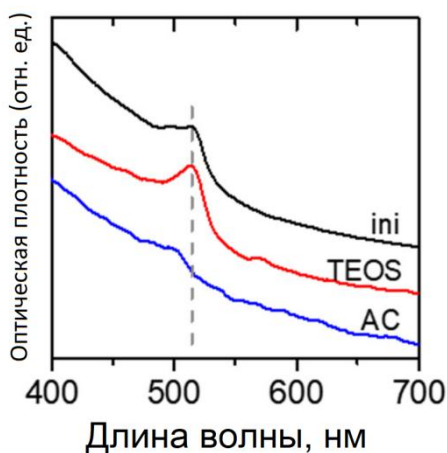


Рисунок 3.15 – Спектры поглощения растворов ПНК-2: исходный (ini, рNC-*ini*, чёрный), обработанные хлоридом аммония (AC, рNC-AC, синий) и молекулами ТЭС (TEOS, рNC-TEOS, красный)

Видно, что при добавлении молекул ТЭС положение пика поглощения осталось неизменным и наблюдается на 512 нм, в то время как полоса поглощения образца ПНК, обработанных NH_4Cl , сместилась в

коротковолновую область спектра на 12 нм по сравнению со значением для исходных ПНК-2 с уменьшением оптической плотности образца.

На рисунке 3.16 приведены спектры ФЛ образцов.

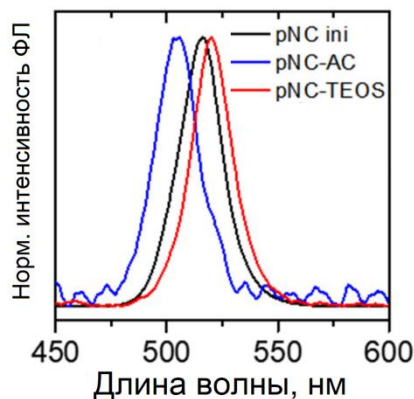


Рисунок 3.16 – Спектры ФЛ растворов ПНК-2: исходный (ini, pNC-ini, чёрный), обработанные хлоридом аммония (АС, pNC-AC, синий) и молекулами ТЭС (TEOS, pNC-TEOS, красный)

Видно, что обработка поверхности ПНК-2 NH_4Cl приводит к сдвигу полосы ФЛ в синюю область спектра на 15 нм по сравнению с исходными ПНК-2 вместе с уменьшением интенсивности ФЛ. Это вызвано частичным обменом ионов Вг на Сl в структуре перовскита, что часто наблюдается для материалов с кристаллической структурой типа перовскит в присутствии различных галогенов [79]. Положение полосы ФЛ обработанных ТЭС ПНК имеет небольшой красный сдвиг на 4 нм, который предположительно связан с агломерацией частиц в растворе. Следует также отметить, что полуширина ФЛ оставалась почти такой же (23-24 нм) для обработанных ПНК по сравнению с раствором исходных ПНК. Таким образом, можно сделать вывод, что использование молекул ТЭС позволяет сохранить оптические свойства исходных наночастиц.

Следующим шагом стало приготовление образца ПНК-2, покрытых молекулами ТЭС, и их последующая термообработка, что должно привести к формированию слоя диоксида кремния на поверхности ПНК. Для этого к 100 мкл исходного раствора ПНК-2 в толуоле с концентрацией 10^{-5} М было

добавлено 100 мкл ТЭС, после чего смесь была перемешана в течение 2 дней. Затем полученная смесь была осаждена центрифугированием, осадок высушен при 80 °С в вакуумной печи и повторно растворён в 100 мкл толуола. На рисунке 3.17 приведено СЭМ изображение полученного образца рNC/TEOS. Видно, что обработанные ПНК увеличились в размерах с 18 ± 4 до 30 ± 10 нм, что свидетельствует о покрытии ПНК молекулами ТЭС.

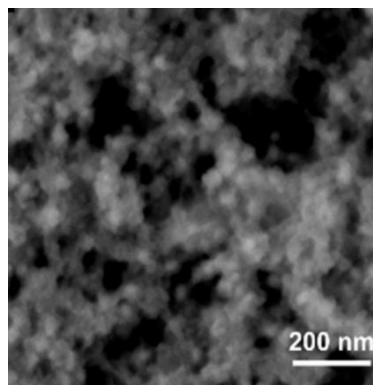


Рисунок 3.17 – СЭМ изображение образца рNC/TEOS

На рисунке 3.18 представлены ИК спектры образца рNC/TEOS в сравнении с необработанными ПНК-2, а также молекул олеиламина, используемого в качестве лиганда ПНК, и ТЭС.

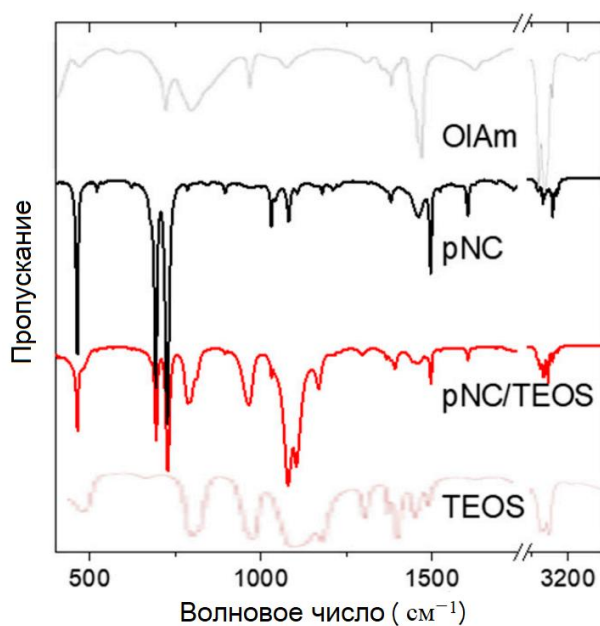


Рисунок 3.18 – ИК спектр образцов: ПНК-2 (черный), рNC/TEOS (красный), олеиламин (OIAm, серый), ТЭС (TEOS, бледно-коричневый)

ИК спектр исходных ПНК-2 (рисунок 3.18 А) содержит пики на {3033, 2910, 2873, 727} и {1107, 1082} см^{-1} , которые являются типичными для колебаний групп –СН и =СН олеиламина и С-N, соответственно. Следует отметить, что пики, характерные для аминов (-NH₂), в области 3380-3280 см^{-1} отсутствуют, что свидетельствует о том, что молекулы олеиламина связаны с поверхностью ПНК через атом азота (рисунок 3.18 А, серый). ИК спектр рNC/TEOS содержит пики на {2910, 2873}, {1166, 1103, 1079}, {965, 790} см^{-1} , которые характерны для валентных колебаний групп –СН, асимметричных валентных колебаний групп Si-O-Si и деформационные колебания групп Si-O-C и/или Si-OH молекулы ТЭС, соответственно [83] (рисунок 3.18 А, бледно-коричневый). Таким образом, можно сделать вывод что поверхность ПНК была успешно функционализирована молекулами ТЭС.

Далее были изготовлены МС с диаметром 1,1 мкм, обработанные ТЭС и HCl, которые далее обозначены как MS/TEOS и MS/HCl, соответственно. К 2 мг МС было добавлено 200 мкл ТЭС или HCl (1 М), затем смесь была перемешана в течение 30 секунд, подвержена воздействию ультразвука в течение 30 секунд и оставлена перемешиваться в течение 2 часов. Полученные обработанные МС затем были промыты в соответствии с вышеуказанной процедурой и высушены при 100 °С в течение 1 часа в вакуумной печи для удаления остатков растворителя. Далее МС были промыты: перемешаны в течение 30 секунд в ацетоне, обработаны ультразвуком в течение 30 секунд и осаждены центрифугированием при 10000 об/мин в течение 60 секунд. На рисунке 3.19 приведены типичные ИК спектры исходных МС и обработанных МС.

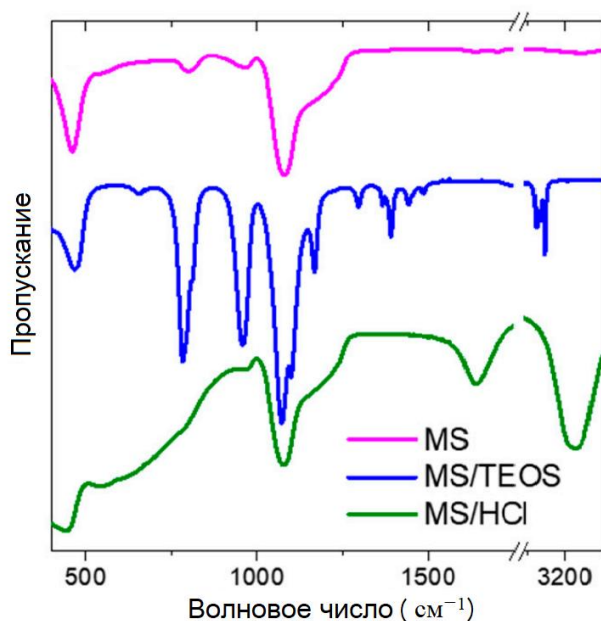


Рисунок 3.19 – ИК спектр исследуемых образцов: МС (MS, пурпурный), MS/TEOS (синий) и MS/HCl (зеленый)

Спектр исходных МС содержит широкие пики на 1210, 1080 и 965 см^{-1} , которые характерны для материалов диоксида кремния и относятся к асимметричным валентным колебаниям Si-O-Si и деформационным колебаниям Si-OH [84]. Обработка ТЭС привела к появлению дополнительных пиков в ИК спектре образца MS/TEOS: пики на {2979, 2935, 2887} и {1485, 1391, 1363, 1296} см^{-1} характерны для молекулы ТЭС [83]. Образец MS/HCl помимо пиков, характерных для материалов диоксида кремния, имеет широкие и интенсивные пики на 3200 и 1640 см^{-1} , которые характерны для Н-связей и деформационных колебаний Н-ОН. Таким образом эти результаты подтвердили изменение функциональных групп на поверхности МС, в том числе пор, при простой постсинтетической обработке.

Образцы pNC@MS/TEOS и pNC@MS/HCl были изготовлены в соответствии с вышеупомянутой процедурой при использовании модифицированных МС: MS/TEOS или MS/HCl, соответственно. Схема получения таких композитов приведены на рисунке 3.20 I, II.

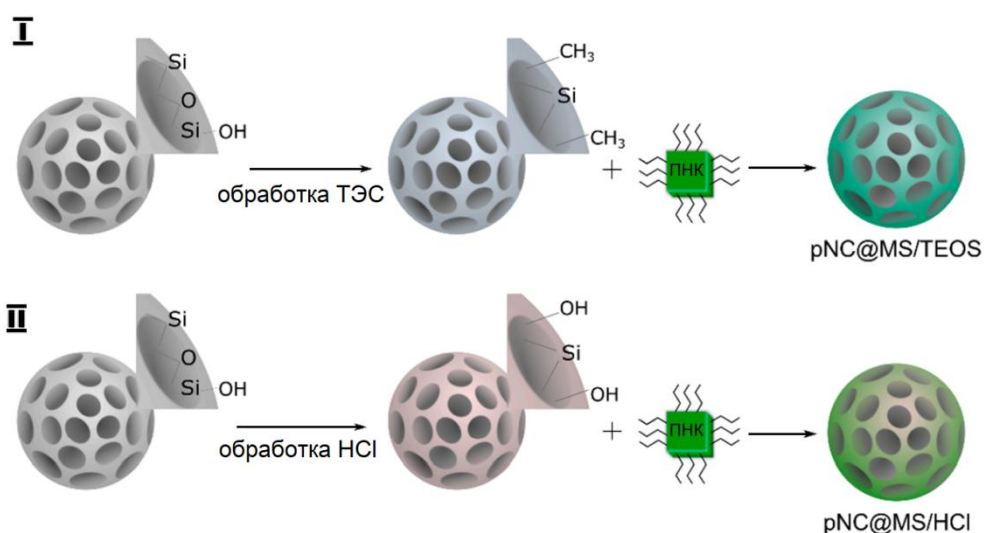


Рисунок 3.20 – Схема приготовления композитов: (I) pNC@MS/TEOS; (II) pNC@MS/HCl

Далее для изучения оптических откликов связанных с морфологией полученных образцов были использованы методы люминесцентной микроскопии – стационарной и с временным разрешением. Анализ микроизображений, приведенных на рисунке 3.21 А–В показал, что процент встроенных ПНК в МС увеличивается в ряду: pNC@MS/HCl → pNC@MS → pNC@MS/TEOS.

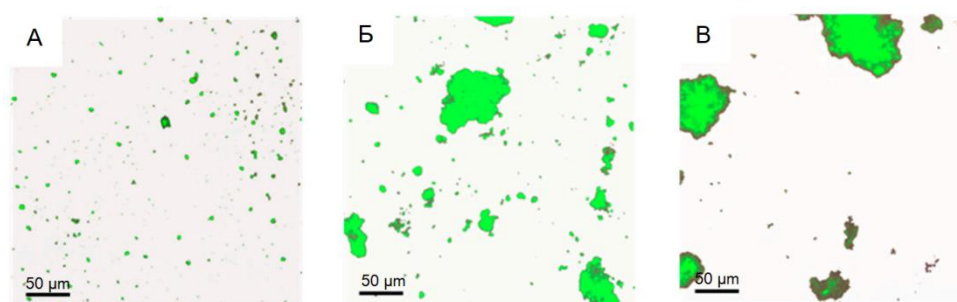


Рисунок 3.21 – Наложение микроизображений, полученных в каналах люминесценции и пропускания образцов: А) pNC@MS; Б) pNC@MS/TEOS; В) pNC@MS/HCl

В то же время для образцов, сформированных на основе модифицированных МС, в отличие от образца сравнения pNC@MS, наблюдается агломерация МС, что указывает на наличие сил связывания между обработанными МС. При этом карты времен затухания ФЛ (рисунок

3.22 А–В) показывают, что времена затухания ФЛ композита не зависят от степени агломерации МС.

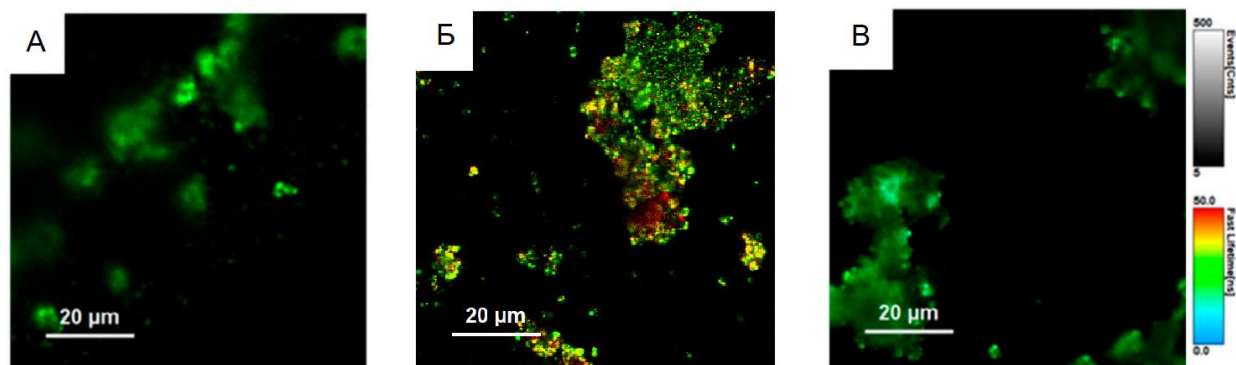


Рисунок 3.22 – Карты времен затухания ФЛ образцов: А) pNC@MS; Б) pNC@MS/TEOS; В) pNC@MS/HCl.

Также был исследован образец (pNC@MS480), приготовленный на основе ПНК-2 и МС с меньшим диаметром (480 нм) и объемом пор равным 20% при сохранении их размеров. На рисунке 3.23 приведены типичное люминесцентное микроизображение и спектр ФЛ образца.

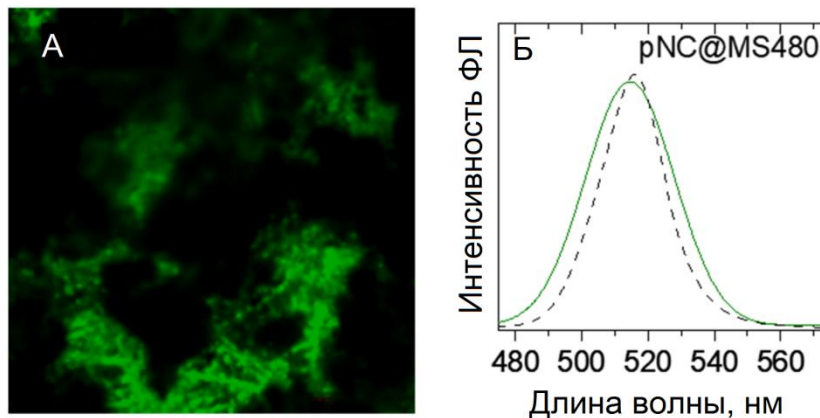


Рисунок 3.23 – А) Микроизображение в канале люминесценции образца pNC@MS480. Размер изображения 500x500 мкм. Б) Спектр ФЛ pNC@MS480 (зеленая сплошная линия) и исходного раствора ПНК-2 (черная штриховая)

Люминесцентные микроизображения pNC@MS480 схожи с теми, которые получены для композитов на основе МС большего диаметра, при этом положение полосы ФЛ практически не изменяется при небольшом уширении. Это показало возможность разработки композитных люминесцентных материалов на основе ПНК и МС различного размера, что,

в свою очередь, важно для подбора структурных параметров, отвечающих условиям резонанса для эффективной генерации лазерного излучения [85].

На рисунке 3.24 показано исследование образца сравнения рNC/TEOS.

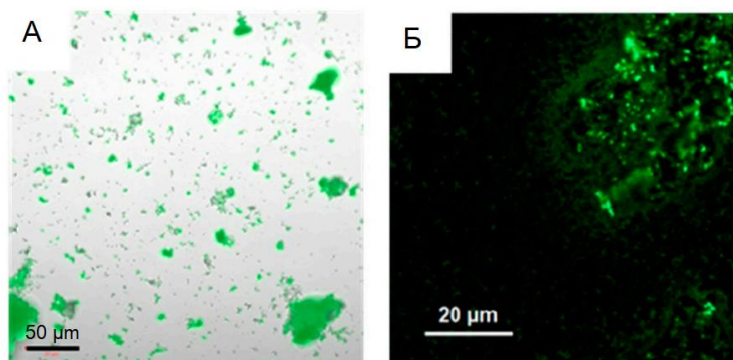


Рисунок 3.24 – Микроизображение и карта времен затухания ФЛ образца рNC/TEOS

Из рисунка 3.24 А видно, что рNC/TEOS образуют агломераты с сохранением сигнала люминесценции ПНК. Неизлучающие агломераты были предположительно образованы молекулами ТЭС без ПНК. На картах времен затухания ФЛ рNC/TEOS (рисунок 3.24 Б) видны люминесцирующие области размером в несколько сотен нм с равномерно распределенными временами затухания ФЛ.

На рисунке 3.25 приведены спектральные характеристики композитов на основе ПНК: рNC/TEOS, рNC@MS/TEOS, рNC@MS/HCl, в сравнении с исходными растворами ПНК.

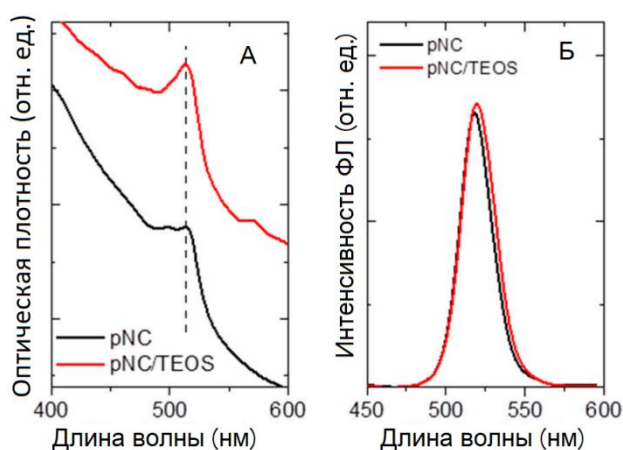


Рисунок 3.25 – А) Спектры поглощения рNC и рNC/TEOS; Спектры ФЛ Б) рNC, рNC/TEOS и В) рNC@MS, рNC@MS/TEOS, и рNC@MS/HCl; Г) нормализованные спектры затухания ФЛ рNC, рNC/TEOS, рNC@MS, рNC@MS/TEOS, и рNC@MS/HCl

Видно, что умеренный нагрев ПНК с молекулами ТЭС привел к сохранению спектров поглощения и менее выраженному смещению полосы ФЛ с 518 до 520 нм по сравнению с обработкой поверхности ПНК без нагрева (рисунок 3.25 А, Б). Полуширина ФЛ рNC/TEOS немного увеличилась с 19 до 21 нм по сравнению с исходными ПНК.

Спектры ФЛ композитов показаны на рисунке 3.26.

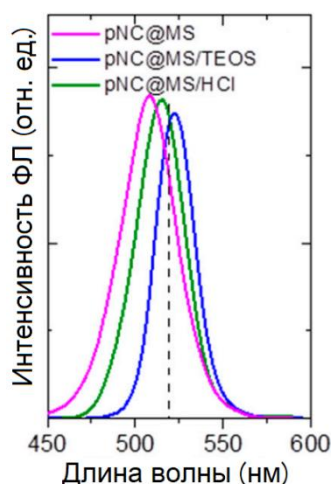


Рисунок 3.26 – Спектры ФЛ рNC@MS, рNC@MS/TEOS, и рNC@MS/HCl

Положение пика ФЛ смещено в синюю область спектра на 10 и 3 нм для рNC@MS и рNC@MS/HCl, соответственно, по сравнению с исходным раствором ПНК. Полуширина ФЛ увеличилась до 32 нм для образца рNC@MS. Полоса ФЛ образца рNC@MS/TEOS сместилась в красную область спектра с пиком на 522 нм и полушириной равной 21 нм.

Кривые затухания ФЛ для всех образцов были аппроксимированы биэкспоненциальной функцией и приведены на рисунке 3.27.

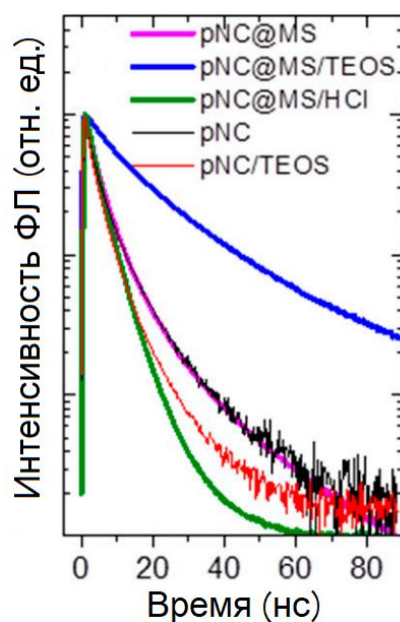


Рисунок 3.27 – Кривые затухания ФЛ рNC, рNC/TEOS, рNC@MS, рNC@MS/TEOS, и рNC@MS/HCl

Образцы ПНК и рNC/TEOS на стеклянной подложке обладают схожим средним временем затухания ФЛ, которое составило 6,9 и 5,1 нс, соответственно. Для композитов среднее время затухания ФЛ составило 6,4, 24,1 и 4,3 нс для рNC@MS, рNC@MS/TEOS и рNC@MS/HCl, соответственно. Внедрение ПНК в МС без обработки их поверхности не приводит к изменению числа безызлучательных каналов релаксации энергии фотовозбуждения. Этот факт вместе со слабым влиянием на стационарные оптические свойства подтверждает возможность использования данной матрицы для дальнейшего развития композитных материалов на основе ПНК. В то же время интерфейс между ПНК и МС играет большую роль в образовании связей между ПНК и матрицей, в частности, влияет на их излучательные переходы. Обработка МС раствором HCl приводит к более слабому проникновению ПНК внутрь МС вместе с увеличением безызлучательных каналов рекомбинации носителей заряда. При обработке МС молекулами ТЭС привело к улучшению процесса проникновения ПНК вместе с пассивацией их поверхности, что привело к увеличению среднего времени затухания ФЛ при почти неизменных стационарных параметрах ФЛ.

Далее было проведено исследование стабильности люминесцентных параметров композитов на основе рNC покрытых молекулами ТЭС и внедренных в MS и MS/HCl. Спектры ФЛ зарегистрированные сразу после приготовления образцов и после 3 дней хранения при нормальных условиях, приведены на рисунке 3.28.

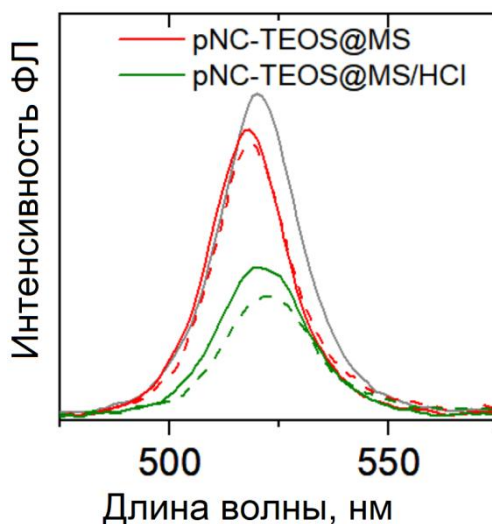


Рисунок 3.28 – Спектры ФЛ исходного раствора ПНК-2, покрытых молекулами ТЭС (серая линия), и композитов: рNC-TEOS @MS (красная линия) и рNC-TEOS @MS/HCl (зелёная линия). Штриховой линией показаны спектры ФЛ образцов после 3 дней хранения при нормальных условиях

Видно, что интерфейс между ПНК и MS, содержащий молекулы ТЭС, является более подходящим для сохранения оптических параметров композитов.

Дальнейшие исследования образцов ПНК различного химического состава, покрытых молекулами ТЭС с последующей их термообработкой показали, что данная процедура приготовления композита является универсальной. На рисунке 3.29 приведена фотография образцов рNC/TEOS с ПНК химического состава - CsPbBr₃ (слева) и CsPb(Br/I)₃ (справа) - при освещении УФ лампой.



Рисунок 3.29 – Фото образцов pNC/TEOS под УФ лампой на основе ПНК химического состава - CsPbBr_3 (слева) и $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ (справа) - после хранения при нормальных условиях в течение 1 недели.

Данные образцы имели высокую стабильность при хранении при нормальных условиях, а также при диспергировании в полярных средах, таких как ацетон или вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе был разработан метод формирования композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита с применением молекул тетраэтилортосиликата и пористых микросфер диоксида кремния.

Были проведены исследования оптических свойств композитных материалов на основе нанокристаллов перовскита, внедренных в пористые микросферы диоксида кремния. Анализ спектральных параметров композитов показал, что оптические отклики зависят от типа растворителя, который используется при обработке композита и его дальнейшем нанесении на стеклянные подложки. Было показано, что внедрение нанокристаллов в микросферы позволяет улучшить стабильность оптических откликов композита при их хранении при нормальных условиях.

Были проведены исследования влияния химии интерфейса нанокристалл/матрица на оптические свойства композита. Было установлено, что обработка поверхности нанокристаллов молекулами тетраэтилортосиликата приводит к улучшению стабильности оптических откликов с сохранением спектральных параметров. Сформированный слой диоксида кремния на поверхности нанокристаллов также препятствовал деградации кристаллической структуры нанокристаллов при их диспергировании в полярных растворителях.

При использовании молекул тетраэтилортосиликата на границе нанокристалл/матрица были получены композиты, обладающие высокой устойчивостью оптических свойств с уменьшением числа каналов безызлучательной релаксации.

Таким образом, разработанный в ходе исследований подход к изменению химического состава интерфейса композитов на основе нанокристаллов перовскита с молекулами тетраэтилортосиликата доказал

возможность расширения инструментария в процедурах изготовления композитов с улучшенными характеристиками для новых материалов фотоники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bhalla A. S., Guo R., Roy R. The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology // *Materials research innovations*. – 2000. – Vol. 4, №. 1. – P. 3 – 26.
2. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften*. – 1926. – Vol. 14, № 21. – P. 477 – 485.
3. Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 48, № 10. – P. 2791 – 2802.
4. Toso S., Baranov D., Manna L. Hidden in Plain Sight: The Overlooked Influence of the Cs⁺ Substructure on Transformations in Cesium Lead Halide Nanocrystals // *ACS Energy Lett.* – 2020. – Vol. 5, № 11. – P. 3409 – 3414.
5. Sanhira E. M. et al. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells // *Science advances*. – 2017. – Vol. 3, №. 10. – P. 4204.
6. Petrov A. A. et al. New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, №. 2. – P. 587 – 594.
7. Liu J. et al. Two-dimensional CH₃NH₃PbI₃ perovskite: synthesis and optoelectronic application // *ACS nano*. – 2016. – Vol. 10, №. 3. – P. 3536 – 3542.
8. Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells // *Nature*. – 2016. – Vol. 536, №. 7616. – P. 312 – 316.
9. Kim Y. H. et al. Highly efficient light-emitting diodes of colloidal metal–halide perovskite nanocrystals beyond quantum size // *ACS nano*. – 2017. – Vol. 11, №. 7. – P. 6586 – 6593.
10. Deng H. et al. Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite

- network photodetector arrays with high stability // Nano letters. – 2015. – Vol. 15, №. 12. – P. 7963 – 7969.
11. Liu P. et al. Organic–inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays // ACS nano. – 2017. – Vol. 11, №. 6. – P. 5766 – 5773.
 12. Sha W. E. I. et al. Quantifying efficiency loss of perovskite solar cells by a modified detailed balance model // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8, №. 8. – P. 1701586.
 13. Schmidt L. C. et al. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136, №. 3. – P. 850 – 853.
 14. Zhang F. et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology // ACS nano. – 2015. – Vol. 9, №. 4. – P. 4533 – 4542.
 15. Protesescu L. et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 3692 – 3696.
 16. Dirin D. N. et al. Harnessing defect-tolerance at the nanoscale: highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals in mesoporous silica matrixes // Nano letters. – 2016. – Vol. 16, №. 9. – P. 5866 – 5874.
 17. He X., Qiu Y., Yang S. Fully-Inorganic Trihalide Perovskite Nanocrystals: A New Research Frontier of Optoelectronic Materials // Adv. Mater. – 2017. – Vol. 29, № 32. – P. 1700775.
 18. Kang J., Wang L.-W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr_3 // J. Phys. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 8, № 2. – P. 489 – 493.
 19. Ten Brinck S., Infante I. Surface Termination, Morphology, and Bright Photoluminescence of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals // ACS

- Energy Lett. – 2016. – Vol. 1, № 6. – P. 1266 – 1272.
20. Becker M.A. et al. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites // Nature. – 2018. – Vol. 553, № 7687. – P. 189 – 193.
 21. Bokdam M. et al. Role of Polar Phonons in the Photo Excited State of Metal Halide Perovskites // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6, № 1.
 22. Pan Y.Y. et al. First-Principles Study on Electronic Structures of FAPbX₃ (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites // J. Adv. Nanomater. – 2016. – Vol. 1, № 1. – P. 33 – 38.
 23. Luo J. et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites // Nature. – 2018. – Vol. 563, № 7732. – P. 541 – 545.
 24. Yang B. et al. Lead-Free Direct Band Gap Double-Perovskite Nanocrystals with Bright Dual-Color Emission // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – Vol. 140, № 49. – P. 17001 – 17006.
 25. Han P. et al. Manganese-Doped, Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals for Bright Orange-Red Emission // ACS Cent. Sci. – 2020. – Vol. 6, № 4. – P. 566 – 572.
 26. Huang J. et al. Lead-free Cesium Europium Halide Perovskite Nanocrystals // Nano Lett. – 2020. – Vol. 20, № 5. – P. 3734 – 3739.
 27. The National Renewable Energy Laboratory (NREL) Best Research-Cell Efficiency Chart URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения 31.05.2020)
 28. Zhu R. Inverted devices are catching up // Nat. Energy. – 2020. – Vol. 5, № 2. – P. 123 – 124.
 29. Green energy «Nanoscale discovery could push perovskite solar cells to 31% efficiency» URL: <https://www.factor-tech.com/green-energy/23404-nanoscale-discovery-could-push-perovskite-solar-cells-to-31-efficiency/> (дата

обращения 31.05.2020)

30. Liu S. et al. Imaging the Long Transport Lengths of Photo-generated Carriers in Oriented Perovskite Films // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16, № 12. – P. 7925 – 7929.
31. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature.* – 2013. – Vol. 501, № 7467. – P. 395 – 398.
32. Bullis K. «A material that could make solar power dirt cheap» // Retrieved October. – 2013. – Vol. 5. – P. 2013.
33. Li H. et al. A modified sequential deposition method for fabrication of perovskite solar cells // *Sol. Energy.* – 2016. – Vol. 126. – P. 243 – 251.
34. Zhao X. et al. Opportunities and Challenges in Perovskite Light-Emitting Devices // *ACS Photonics.* – 2018. – Vol. 5, № 10. – P. 3866 – 3875.
35. Tan Z. K. et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite // *Nature nanotechnology.* – 2014. – Vol. 9., №. 9. – P. 687-692.
36. Li G. et al. Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix // *Nano letters.* – 2015. – Vol. 15, №. 4. – P. 2640-2644.
37. Chiba T. et al. High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9, № 21. – P. 18054 – 18060.
38. Zhang X. et al. Bright Perovskite Nanocrystal Films for Efficient Light-Emitting Devices // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7, № 22. – P. 4602 – 4610.
39. Ochsenbein S.T. et al. Engineering Color-Stable Blue Light-Emitting Diodes with Lead Halide Perovskite Nanocrystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* –

2019. – Vol. 11, № 24. – P. 21655 – 21660.
40. Deschler F. et al. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors // *The journal of physical chemistry letters*. – 2014. – Vol. 5, № 8. – P. 1421 – 1426.
 41. Yakunin S. et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 1 – 9.
 42. Wang Y. et al. All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27, № 44. – P. 7101 – 7108.
 43. Protesescu L. et al. Dismantling the “Red Wall” of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium–Cesium Lead Iodide Nanocrystals // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11, № 3. – P. 3119 – 3134.
 44. Protesescu L. et al. Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, № 43. – P. 14202 – 14205.
 45. Vybornyi O., Yakunin S., Kovalenko M. V. Polar-solvent-free colloidal synthesis of highly luminescent alkylammonium lead halide perovskite nanocrystals // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, № 12. – P. 6278 – 6283.
 46. Zhu H. et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors // *Nat. Mater.* – 2015. – Vol. 14, № 6. – P. 636 – 642.
 47. Pan J. et al. Air-Stable Surface-Passivated Perovskite Quantum Dots for Ultra-Robust, Single- and Two-Photon-Induced Amplified Spontaneous Emission // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 6, № 24. – P. 5027 – 5033.
 48. Pan A. et al. Stable luminous nanocomposites of CsPbX₃ perovskite

- nanocrystals anchored on silica for multicolor anti-counterfeit ink and white-LEDs // *Mater. Chem. Front.* – 2019. – Vol. 3, № 3. – P. 414 – 419.
49. Qiu L. et al. Highly efficient and stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots by encapsulation in dual-shell hollow silica spheres for WLEDs // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – Vol. 7, № 10. – P. 2060 – 2071.
 50. Huang S. et al. Enhancing the Stability of CH₃NH₃PbBr₃ Quantum Dots by Embedding in Silica Spheres Derived from Tetramethyl Orthosilicate in “waterless” Toluene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, № 18. – P. 5749 – 5752.
 51. Huang Y. et al. Enhancing the Stability of CH₃NH₃PbBr₃ Nanoparticles Using Double Hydrophobic Shells of SiO₂ and Poly(vinylidene fluoride) // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – Vol. 11, № 29. – P. 26384 – 26391.
 52. Zhou J. et al. Bright Luminous and Stable CsPbBr₃@PS Microspheres Prepared via Facile Anti-solvent Method using CTAB as Double Modifier // *Chem. - A Eur. J.* – 2020. – Vol. 26, № 46. – P. 10528 – 10533.
 53. Ma X. et al. Design a novel multifunctional (CsPbBr₃/Fe₃O₄)@MPSs@SiO₂ magneto-optical microspheres for capturing circulating tumor cells // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 551. – P. 149427.
 54. Yang W. et al. CsPbBr₃-Quantum-Dots/Polystyrene@Silica Hybrid Microsphere Structures with Significantly Improved Stability for White LEDs // *Adv. Opt. Mater.* – 2019. – Vol. 7, № 13. – P. 1 – 12.
 55. Zheng Z. et al. Significantly improving the moisture-, oxygen- and thermal-induced photoluminescence in all-inorganic halide perovskite CsPbI₃ crystals by coating the SiO₂ layer // *Elsevier B.V.* – 2019. – Vol. 216. – P. 116722.
 56. Chen W. et al. Highly Stable Silica-Wrapped Mn-Doped CsPbCl₃ Quantum Dots for Bright White Light-Emitting Devices // *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces. – 2018. – Vol. 10, № 50. – P. 43978 – 43986.
57. Zhang C. et al. A facile method for preparing Yb₃⁺-doped perovskite nanocrystals with ultra-stable near-infrared light emission // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10, № 30. – P. 17635 – 17641.
 58. Boday D. J., Wertz J. T., Kuczynski J. P. Functionalization of silica nanoparticles for corrosion prevention of underlying metal // Nanomaterials, polymers and devices: materials functionalization and device fabrication. – 2015. – P. 121 – 140.
 59. Drašar P., Levy D., Zayat M. The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications // Chemické listy. – 2016. – T. 110. – №. 3. – C. 229 – 230.
 60. Weidman M.C., Goodman A.J., Tisdale W.A. Colloidal Halide Perovskite Nanoplatelets: An Exciting New Class of Semiconductor Nanomaterials // Chem. Mater. – 2017. – Vol. 29, № 12. – P. 5019 – 5030.
 61. Zhang D. et al. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137, № 29. – P. 9230 – 9233.
 62. Bai Y. et al. Oligomeric Silica-Wrapped Perovskites Enable Synchronous Defect Passivation and Grain Stabilization for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics // ACS Energy Lett. – 2019. – Vol. 4, № 6. – P. 1231 – 1240.
 63. Hu Z. et al. Enhanced Two-Photon-Pumped Emission from In Situ Synthesized Nonblinking CsPbBr₃/SiO₂ Nanocrystals with Excellent Stability // Adv. Opt. Mater. – 2018. – Vol. 6, № 3. – P. 1700997.
 64. Liu S., Chen T. Synthesis and luminescent properties of polymer-silica multilayer-encapsulated perovskite quantum dots for optoelectronics // J. Chinese Chem. Soc. – 2020. – Vol. 67, № 1. – P. 109 – 115.
 65. Tang X. et al. Ultrathin, Core–Shell Structured SiO₂ Coated Mn²⁺-Doped Perovskite Quantum Dots for Bright White Light-Emitting Diodes // Small. –

2019. – Vol. 15, № 19. – P. 1900484.
66. Huang S. et al. Enhancing the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Quantum Dots by Embedding in Silica Spheres Derived from Tetramethyl Orthosilicate in “Waterless” Toluene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, № 18. – P. 5749 – 5752.
 67. Huang Y. et al. Enhancing the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nanoparticles Using Double Hydrophobic Shells of SiO_2 and Poly(vinylidene fluoride) // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – Vol. 11, № 29. – P. 26384 – 26391.
 68. Qiu L. et al. Highly efficient and stable CsPbBr_3 perovskite quantum dots by encapsulation in dual-shell hollow silica spheres for WLEDs // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7, № 10. – P. 2060 – 2071.
 69. Shamsi J. et al. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119, № 5. – P. 3296 – 3348.
 70. Trofimova E.Y. et al. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: Fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24, № 15. – P. 155601.
 71. Stovpiaga E.Y. et al. Monodisperse spherical meso–macroporous silica particles: Synthesis and adsorption of biological macromolecules // *Phys. Solid State.* – 2016. – Vol. 58, № 11. – P. 2339 – 2344.
 72. Ushakova E. V. et al. Enhanced stability of the optical responses from all-inorganic perovskite nanocrystals embedded in a synthetic opal matrix // *Nanotechnology.* – 2019. – Vol. 30, № 40. – P. 405206.
 73. Chai S.Q. et al. Dy(III)-induced aggregation emission quenching effect of single-layered graphene quantum dots for selective detection of phosphate in the artificial wetlands // *Talanta.* – 2019. – Vol. 196. – P. 100 – 108.
 74. Du W. et al. Unveiling lasing mechanism in CsPbBr_3 microsphere cavities //

- Nanoscale. – 2019. – Vol. 11, № 7. – P. 3145 – 3153.
75. Cha J.-H. et al. Nanoscale optical imaging of perovskite nanocrystals directly embedded in polymer fiber // *Compos. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 181. – P. 107666.
 76. Liu W. et al. Cooperative Enhancement of Two-Photon-Absorption-Induced Photoluminescence from a 2D Perovskite-Microsphere Hybrid Dielectric Structure // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28, № 26. – P. 1707550.
 77. Boyd C.C. et al. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119, № 5. – P. 3418 – 3451.
 78. Chen Y. et al. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded in dual-mesoporous silica with moisture resistance for two-photon-pumped plasmonic nanoLasers // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10, № 14. – P. 6704 – 6711.
 79. Zhao S. et al. The Future of Layer-by-Layer Assembly // *ACS Nano.* – 2019. – Vol. 13, № 6. – P. 6151 – 6169.
 80. Liu M. et al. Unveiling Solvent-Related Effect on Phase Transformations in CsBr–PbBr₂ System: Coordination and Ratio of Precursors // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30, № 17. – P. 5846 – 5852.
 81. Qiao B. et al. Water-resistant, monodispersed and stably luminescent CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ core–shell-like structure lead halide perovskite nanocrystals // *Nanotechnology.* – 2017. – Vol. 28, № 44. – P. 445602.
 82. Wei Y. et al. Enhancing the Stability of Perovskite Quantum Dots by Encapsulation in Crosslinked Polystyrene Beads via a Swelling-Shrinking Strategy toward Superior Water Resistance // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – Vol. 27, № 39. – P. 1703535.
 83. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Spectral Database for Organic Compounds SDBS. URL: <https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=10418> (дата обращения 31.05.2020).

84. Yan F. et al. Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl_4 // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53, № 30. – P. 11884 – 11890.
85. Ushakova E. V. et al. Lead-Free Perovskites for Lighting and Lasing Applications: A Minireview // *Materials (Basel)*. – 2019. – Vol. 12, № 23. – P. 3845.