

По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ НА РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CsPb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_3$ ВО ФТОРОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2022 г. Е. В. Колобкова^{1, 2, *}, А. В. Макурин², И. О. Дадыкин¹, М. С. Кузнецова³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет), Московский пр-т., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Университет ИТМО, Биржевая линия, 4, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Лаборатория оптики Спина, Санкт-Петербургский государственный университет, ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: kolobok106@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Нанокристаллы перовскита $\text{CsPb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_3$ впервые были синтезированы во фторофосфатном стекле. Обнаружено, что встраивание ионов кадмия в структуру перовскита приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм, в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий. Дальнейшее увеличение концентрации кадмия приводит к росту нанокристаллов CsCdBr_3 в гексагональной фазе, не имеющих собственной люминесценции.

Ключевые слова: перовскит CsPbBr_3 , нанокристаллы, кадмий, катионное замещение, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122100079

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы перовскита состава $(\text{CsPbX}_3, X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, сформированные методами нанохимии, в последние пять лет привлекают широкое внимание исследователей [1–3]. Эти новые полупроводниковые материалы обладают уникальными магнитными и оптическими свойствами, включая их высокий квантовый выход фотолюминесценции (PL QY, до 90%), узкий спектр излучения, регулируемый анионным и катионным замещением, а также размерным квантовым эффектом. Они являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, лазеров, дисплеев и широкого круга других оптоэлектронных материалов [4–7]. Перовскит, как фотоактивный материал для фотоэлементов, считается лучшим для нового поколения высокоэффективных солнечных элементов благодаря широкому диапазону поглощения, высокой подвижности носителей и большой диффузионной длине пробега электронов и дырок [8–10]. Влияние анионного и катионного замещения для изменения характеристик нанокристаллов перовскитов стало предметом многочисленных исследований. Одним из достоинств галоидных перовскитов разных составов является устойчивость его фотофизических характеристик к дефектам структуры. Даже несмотря на

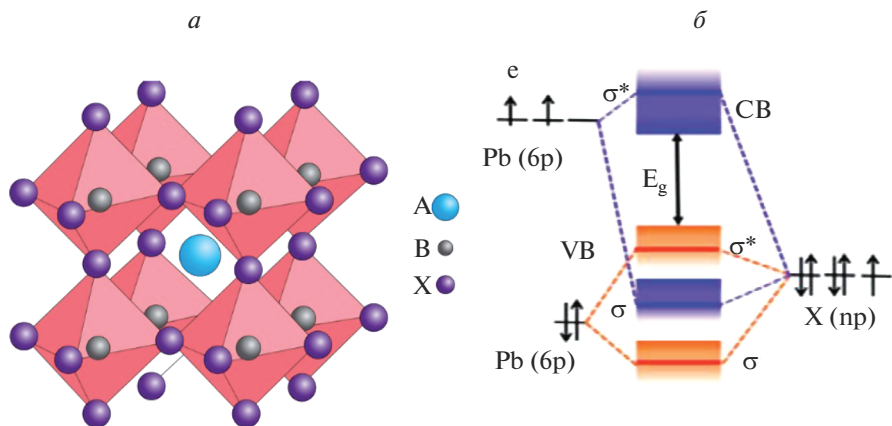


Рис. 1. Структура кристалла перовскита, где А – Cs^+ ; В – Pb^{2+} , X – Br^- (а) и его зонная структура (б). Рисунки взяты из [10].

высокую плотность собственных дефектов, электронные уровни в галоидных перовскитах, образовавшиеся из-за точечных дефектов, формируются не внутри запрещенной зоны, а внутри валентной зоны и зоны проводимости [10–14].

В результате замещения свинца на более легкие ионы происходит изоструктурное встраивание примесных ионов в решетку исходного нанокристалла. Это общий и эффективный метод изменения фотофизических характеристик полупроводниковых кристаллов.

В [15] было показано, что частичное замещение ионов свинца на ионы Cd^{2+} или Zn^{2+} в коллоидных НК CsPbBr_3 приводит к сдвигу поглощения и спектра ФЛ в синюю область спектра по сравнению с исходным составом. Полезно отметить, что коллоидные НК, содержащие ионы кадмия и свинца, по-прежнему сохраняют узкую полуширину, высокий PLQY (>60%) и высокое сечение экситонного поглощения [16, 17].

Показано, что частичный обмен ионов Pb^{2+} на ионы с меньшим радиусом может улучшить термическую стабильность НК перовскита CsPbX_3 [18].

В [19] обнаружено, что введение ионов кадмия приводит к уменьшению поверхностных дефектов, тушащих люминесценцию, и увеличению квантового выхода. Все перечисленные работы были связаны с исследованием коллоидных перовскитов. Было показано, что замена катиона в положении В на катионы меньшего размера, такие как Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} или Zn^{2+} в коллоидных нанокристаллах, приводит к улучшению термической стабильности [15, 20–22].

В [15] были синтезированы НК $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$ ($\text{M} = \text{Sn}^{2+}$, Cd^{2+} и Zn^{2+} ; $0 < x = 0.1$) методом катионного обмена. Этот обмен изовалентных катионов вызвал синий цвет полос PL с сохранением высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) и сохранил узкую полосу излучения. Синий сдвиг обусловлен сжатием NC-решетки из-за включения более мелкие примесных катионов, которые приводят к укорочению В–Х связи (рис. 1).

К сожалению, стабильность коллоидных нанокристаллов перовскита к воздействию атмосферы, солнечного света и повышению температуры невысока и требует разработки способов снижения эффекта этих воздействий. Поэтому, для повышения ста-

бильности, квантовые точки перовскита, полученного методами коллоидной химии, должны иметь защитную оболочку [17] или в виде пленки наноситься на стекло [16].

Результатов по катионному замещению в структуре перовскитов, сформированных в процессе кристаллизации стекол, практически нет. Одной из причин этого является принципиальное отличие процессов кристаллизации в органических жидких средах при использовании методов нано-химии и в стеклах. В стеклах введение в состав нового компонента может не привести к его участию в процессе кристаллизации. Новый компонент может войти в матрицу стекла в качестве модификатора.

В [17] Cd/Pb замещение было проведено в боросиликатных стеклах. Замещение Cd/Pb проводилось в пределах от 0 до 0.7/0.3 и при этом наблюдался сдвиг полосы люминесценции $\lambda_{\text{макс}}$ от 525 до 470 нм (без учета возможности эффекта квантового ограничения).

К настоящему времени квантовые точки II–VI и IV–VI (CdS, CdSe, PbS, PbSe) были сформированы нами во фторофосфатных стеклах [23–26]. Успешный опыт синтеза дал основание использовать близкую по составу матрицу для синтеза свинцовых перовскитов [27].

В представленной работе был проведен синтез серии фторофосфатных стекол, содержащих нанокристаллы CsPbVr₃ при последовательном увеличении концентрации фторида кадмия в составе стекла. Рассмотрены спектрально-люминесцентные характеристики полученных стеклокерамик.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы. Метафосфат бария (Ba(PO₃)₂, 99.995%), метафосфат натрия (NaPO₃, 99.9%), фторид алюминия (AlF₃, 99%), карбонат цезия (Cs₂CO₃, 99%), фторид свинца (PbF₂, 99.9%), фторид кадмия (CdF₂, 98%), барий бромид (BaBr₂, 99%)

Синтез стекла. Фторофосфатные (ФФ) стекла состава 70Ba(PO₃)₂·20NaPO₃·10AlF₃ (мол. %) с добавками Cs₂CO₃, BaBr₂ и переменной концентрацией CdF₂ и PbF₂, были приготовлены методом плавления шихты и последующего охлаждения. В работе были синтезированы стекла при соотношении PbF₂/CdF₂: = 10/1; 10/2; 10/3; 10/4; 10/5; 10/10. В мол. % эти соотношения соответствовали 2 мол. %. PbF₂ с добавками 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, и 2.0 мол. % CdF₂. Синтез стекла проводили в закрытом стеклоуглеродном тигле при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$. Около 50 г шихты было расплавлено в тигле за 30 мин. За это время элемент Cs, Cd, Pb и Br были равномерно распределены по объему матрицы вследствие резкого понижения вязкости при повышении температуры, характерном для фторофосфатных стекол. Затем однородный расплав выработывался на стеклоуглеродную пластину. Для увеличения скорости охлаждения и получения плоских образцов с толщиной ~2–3 мм охлажденный до вязкости $\sim 10^7$ расплав был сжат сверху второй стеклоуглеродной пластиной. Через несколько секунд после формирования полученные образцы были перенесены в печь при температуре 320°C для снятия термических напряжений. В результате получался образец с диаметром 8 см и толщиной 2–3 мм. Нанокристаллы были сформированы или в процессе охлаждения расплава, или в результате дополнительной термообработки окрашенного или неокрашенного стекла. Температура отжига и термообработки определяется из данных ДСК, полученных на дифференциальном сканирующим калориметре STA 449F1 Jupiter Netzsch. Была определена температура стеклования, которая составила $T_g = 400 \pm 15^\circ\text{C}$.

Диагностика стекла. Выделение НК перовскита во фторофосфатном стекле было идентифицировано методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием Rigaku X-ray дифрактометра. Облучение CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) со скоростью сканирования 2°/мин использовалось для измерения с разрешением 0.02°.

Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) производилась спектрофлуориметром MPF-44A (Perkin-Elmer). Спектры поглощения образцов стекла регистрировались в спектральной области 200–800 нм с использованием спектрофотометра Lambda 650 Perkin Elmer. Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная структура перовскита – ABX_3 (рис. 1), где А – цезий (Cs^+ , $R_A = 0.17$ нм); В – катион меньшего ионного радиуса, который расположен в центре октаэдра и чаще всего представлен свинцом (Pb^{2+} , $R_B = 0.12$ нм). В углах октаэдра расположены X галогенид-анионы, такие как йод (I^- , $R_X = 0.22$ нм), бром (Br^- , $R_X = 0.196$ нм или хлор (Cl^- , $R_X = 0.181$ нм). Ион кадмия имеет ионный радиус (0.095 нм). Исходный мотив представляет собой кубическую решетку, состоящую из $[PbX_6]$ октаэдров с разделенных углами, соединенные в трех измерениях (рис. 1а). Большая полость между октаэдрами (А-позиция) занята крупными катионами Cs^+ , положение В занято ионами свинца.

Нами было предположено, что введение в состав фторофосфатного стекла ионов кадмия может привести к частичному замещению ионов свинца в процессе кристаллизации перовскита. Возможность получения в стеклах этого состава нанокристаллов $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) было показано в нашей предыдущей работе [27].

С точки зрения кристаллической структуры, когда тяжелый Pb^{2+} частично замещен более легким ионом Cd^{2+} меньшего размера, должен наблюдаться сдвиг всех дифракционных пиков в сторону больших углов по сравнению с положениями, характерными для нанокристаллов $CsPbBr_3$. Следует отметить, что концентрация нанокристаллов в стеклах при сохранении их прозрачности обычно составляет не более одного объемного процента, а с учетом их малых размеров (5–10 нм), регистрация пиков представляет сложную задачу. Для большей точности определения фазы мы провели дополнительную термообработку, при которой нанокристаллы выросли до размеров 20 нм. Стекла с различным соотношением Cd/Pb подвергались дополнительной термообработке при $450^\circ C$ в течение 0.5–1 ч, полученные образцы характеризовались методом рентгеновской дифракции (рис. 2). Были получены дифрактограммы стекол, содержащие только ионы свинца и стекла при соотношении $Cd/Pb = 10/10$. При таком соотношении свинца и кадмия первой выделяется гексагональная фаза состава $CsCdBr_3$ (PDF № 01-089-6033), которая не имеет собственной люминесценции (рис. 2б). Для орторомбической (по последним данным [28] моноклинной) фазы $CsPbBr_3$ характерны основные самые интенсивные пики 15.21° (110); 21.64° (112); 30.7° (312); 37.8° (312); 43.7° (224) согласно карточке из базы данных PDF № 01-072-7929 (рис. 2а). Отметим, что в дифрактограмме кубической фазы $CsPbBr_3$ наблюдается наличие пяти пиков при 15.2° , 21.5° , 30.5° , 37.5° и 43.6° , соответствующих плоскостям (100), (110), (220), (211) и (220) (PDF № 75-0412). Отличием дифрактограмм двух фаз $CsPbBr_3$ является присутствие у моноклинной фазы малоинтенсивных пиков в диапазоне углов $2\theta = 22–30$ град, которые хорошо видны на рис. 2а. Таким образом, результаты рентгеновской дифракции показывают, что нанокристаллы $CsPbBr_3$ в орторомбической (моноклинной) фазе успешно получены в фторофосфатном стекле

Напомним, что ионный радиус Cd (0.95 Å) близок к ионному радиусу Pb (1.19 Å) поэтому заметного сдвига пиков дифракции при малом замещении ионов свинца ионами кадмия наблюдаться не будет.

Вследствие того, что рентгеновская дифракция не дает однозначный ответ на вопрос об участии ионов кадмия в процессе формирования нанокристаллов перовскита, был проведен детальный анализ спектрально-люминесцентных характеристик при последовательном увеличении концентрации кадмия в составе стекла. Следует отме-

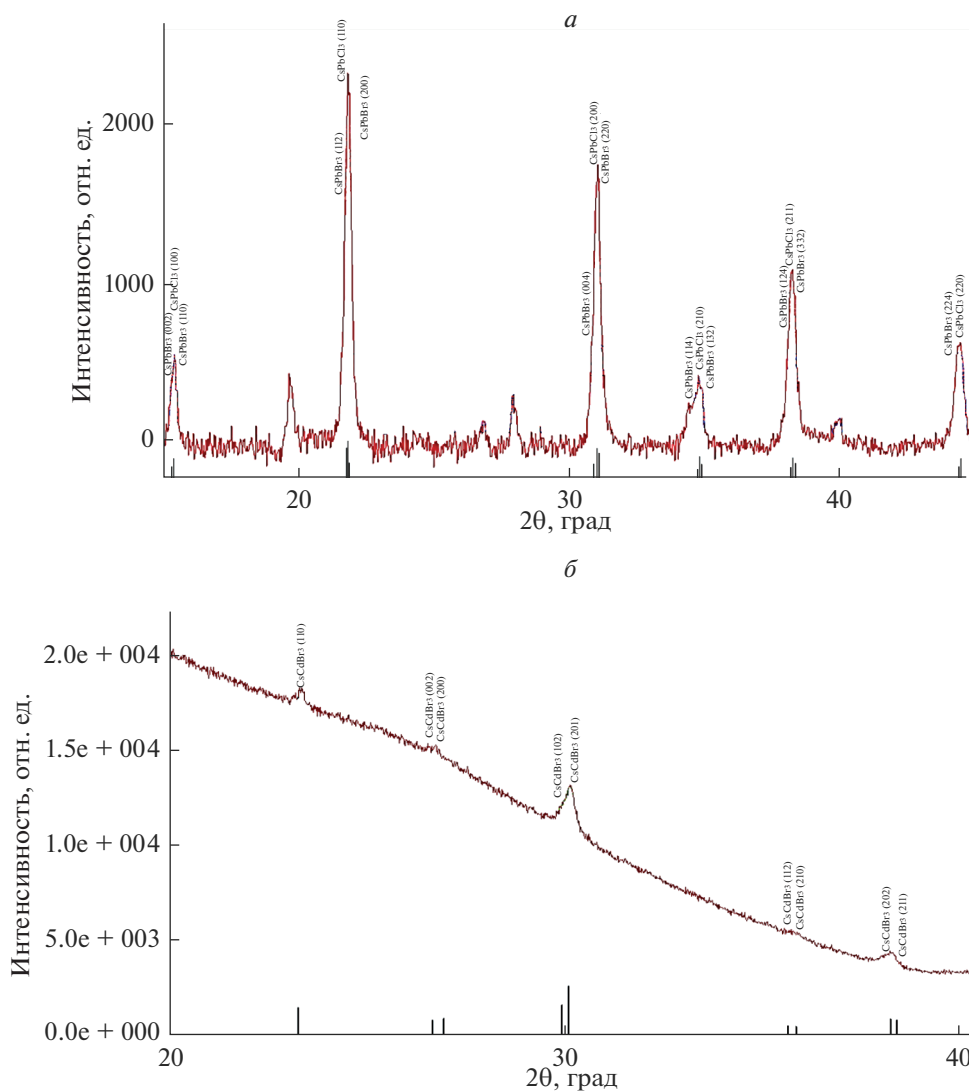


Рис. 2. Дифрактограммы стекол, содержащих ионы Pb^{2+} (а) и при полном замещении Pb^{2+} на Cd^{2+} (б).

тить, что согласно большому числу литературных данных установлено, что интенсивной люминесценцией обладает только одна фаза бромидного перовскита – орторомбическая [28]. При росте нанокристаллов в других модификациях люминесценция практически отсутствует. Были исследованы поглощение и люминесценция стекол с нанокристаллами при последовательном замещении свинца на кадмий. Были взяты следующие соотношения PbF_2/CdF_2 : 10/1; 10/2; 10/3; 10/4; 10/5, что соответствует формированию нанокристаллов состава $CsPb_{0.92}Cd_{0.08}Br_3$ – $CsPb_{0.63}Cd_{0.37}Br_3$ при условии, что весь кадмий и свинец входит в состав кристаллической фазы.

На рис. 3 показаны спектры поглощения и люминесценции стекла с минимальной концентрацией ионов кадмия. Рис. 3а демонстрирует полосы I – поглощение исход-

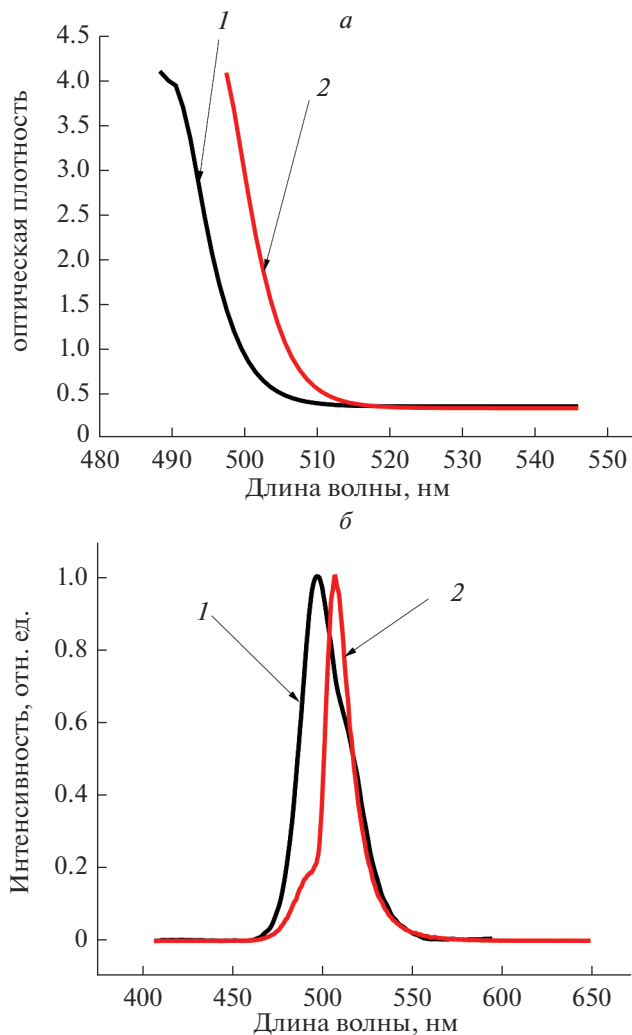


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.91}\text{Cd}_{0.09}\text{Br}_3$. 1 – исходное стекло, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, 2 – стекло после дополнительной термообработки.

ного стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, и кривая 2, сдвинутая в область больших длин волн, соответствует стеклу после дополнительной термообработки при $T = 420^\circ\text{C}$. Такой сдвиг соответствует проявлению квантового размерного эффекта и означает, что стекло сразу после синтеза уже содержит нанокристаллы с размерами меньше радиуса экситона Бора [24]. Для двух стекол с одинаковой концентрацией ионов кадмия, но содержащих кристаллы разных размеров, были получены спектры люминесценции (рис. 3б, кривые 1 и 2). Полоса люминесценции на рис. 3б, кривая 1 соответствует поглощению 1 на рис. 3а и имеет $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм, полоса люминесценции на рис. 3б, кривая 2 соответствует поглощению 2 на рис. 3а и имеет $\lambda_{\text{макс}} = 509$ нм. Дальнейшее увеличение времени термообработки не приводит к сдвигу

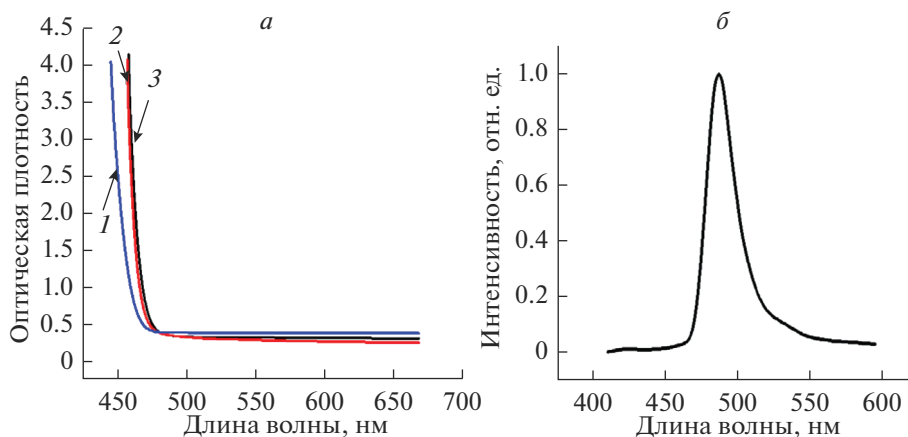


Рис. 4. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – поглощение исходного стекла, в котором уже сформированы НК, 2 и 3 – стекло после дополнительной термической обработки, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.84}\text{Cd}_{0.16}\text{Br}_3$.

полос поглощения и люминесценции. Это означает что эти характеристики определяются только величиной запрещенной зоны, обусловленной в нашем случае только химическим составом нанокристалла, и их можно использовать для оценки внедрения в нанокристалл ионов кадмия. Известно [29], что полоса нанокристалла CsPbBr_3 с размерами 12 нм имеет $\lambda_{\text{макс}} = 525$ нм. Таким образом, сдвиг полосы от 525 до 509 нм может произойти только вследствие внедрения ионов кадмия в кристаллическую решетку.

На рис. 4 показаны спектры поглощения и люминесценции стекла с увеличенной в 2 раза по сравнению со стеклом 1 концентрацией ионов кадмия. Рис. 4а демонстрирует полосы 1 – поглощение исходного стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, и кривые 2 и 3, сдвинутые в область больших длин волн, соответствуют стеклам после дополнительной термообработки при $T = 420^\circ\text{C}$. Увеличение концентрации кадмия приводит к сдвигу полосы люминесценции до $\lambda_{\text{макс}} = 486$ (рис. 4б) и этот сдвиг обусловлен встраиванием ионов кадмия в кристаллическую решетку при замещении ионов свинца. Спектры поглощения и люминесценции стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, предположительно, состава $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$, представлены на рис. 5. В спектре поглощения можно наблюдать экситонный пик на длине волны 460 нм, что не совпадает с результатами [17] для идентичного химического состава нанокристалла (510 нм). Положение максимума полосы люминесценции равно 474 нм, таким образом, Стоксов сдвиг составляет 110 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными для коллоидных нанокристаллов и, таким образом, является подтверждением достоверности наших результатов.

В [17] при формировании НК в боросиликатной матрице наблюдалось неравномерное вхождение ионов кадмия в состав нанокристалла. Так, при изменении предполагаемого состава от CsPbBr_3 до $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$ сдвиг составил всего 15 нм (525–510). В нашем эксперименте сдвиг составляет 50 нм. Дальнейшее увеличение содержания кадмия в составе стекла приводит к сдвигу полосы поглощения до 464 нм (рис. 6б). Следует отметить, что для боросиликатного стекла не было достигнуто столь значительного сдвига полосы люминесценции. Значение максимума 470 нм согласно [17] было достигнуто для НК состава $\text{CsPb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Br}_3$.

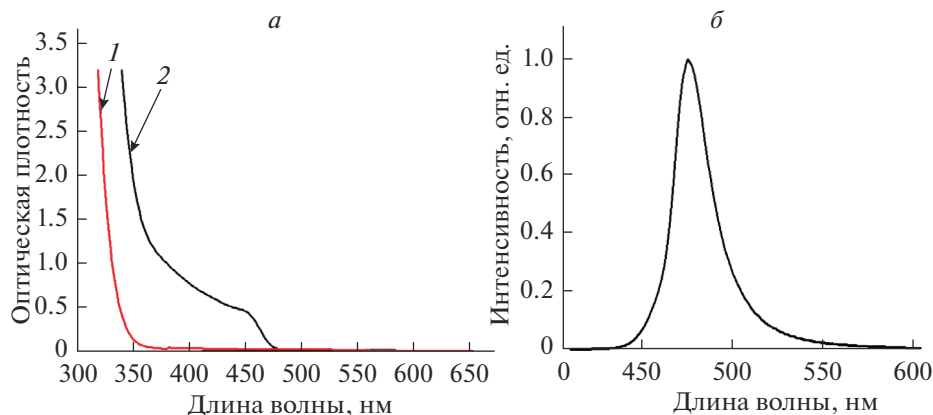


Рис. 5. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – исходное стекло без НК, 2 – стекло изначально имеющего НК состава $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$.

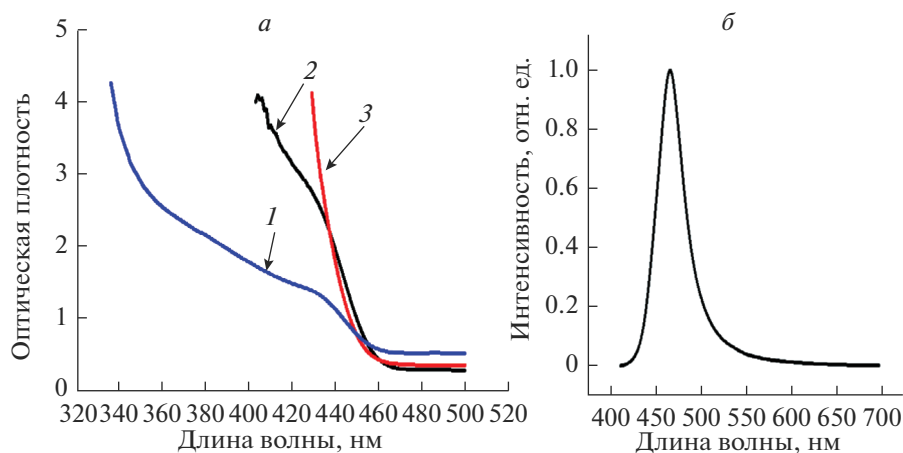


Рис. 6. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – стекло после синтеза, 2 – после термообработки в течение 0.5 ч, 3 – после термообработки в течение 1.0 ч, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных нанокристаллами $\text{CsPb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Br}_3$.

Для доказательства того, что столь сильный сдвиг максимума полосы люминесценции и спектра поглощения (рис. б) был связан именно с изменением химического состава нанокристалла перовскита, а не с влиянием квантового размерного эффекта, следует обратиться к спектрам поглощения на рис. 6а.

На рис. 6а показаны спектры поглощения стекла после синтеза (1), после термообработки в течение 0.5 ч (2) и 1.0 ч (3). На кривых 1 и 2 наблюдаются экситонные пики с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм. В процессе термообработки не происходит сдвига в длинноволновую сторону спектра, что наблюдалось бы при изменении размеров НК за счет размерного

квантового эффекта. Это означает, что размер нанокристаллов больше величины радиуса экситона Бора и граница зоны определяется только химическим составом нанокристалла. Таким образом, на основании анализа спектров поглощения и люминесценции нанокристаллов, сформированных во фторофосфатном стекле, можно утверждать о встраивании ионов кадмия в структуру бромидного свинцового перовскита. Это встраивание приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении ионов кадмия в состав стекла происходит последовательное изменение состава нанокристаллов перовскита от исходного CsPbBr_3 до состава $\text{CsPb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Br}_3$. Встраивание ионов кадмия в структуру перовскита приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм, в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий. Дальнейшее увеличение концентрации кадмия не приводит к сдвигу полосы поглощения и люминесценции, а при термообработке начинают формироваться нанокристаллы CsCdBr_3 в гексагональной фазе, не имеющие люминесценции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 19-13-00343).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo R., Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V.* 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. V. 15. P. 3692–3696.
2. *Li X., Cao F., Yu D., Chen J., Sun Z., Shen Y., Zhu Y., Wang L., Wei Y., Wu Y., Zeng H.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications // *Small.* 2015. V. 13. P. 1603996.
3. *Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I.* Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science.* 2017. V. 358. P. 745–750.
4. *Yuan S., Chen D., Li X., Zhong J., Xu X.* In situ crystallization synthesis of CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded glasses with improved stability for solid-state-lighting and random upconverted lasing. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 18918–18926.
5. *Chen D., Yuan S., Chen X., Li J., Mao Q., Li X., Zhong J.* CsPbX_3 (Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded low-melting phosphosilicate glasses: controllable crystallization, thermal stability and tunable emissions // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 6832–6839.
6. *Akerman Q.A., Rain G., Kovalenko M.V., Manna L.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 394–405.
7. *Sun C., Zhang Y., Ruan C., Yin C., Wang X., Wang Y., Yu W.W.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 10088–10094.
8. *Kazim S., Nazeeruddin M.K., GraTzel M., Ahmad S.* Perovskite as light harvester: a game changer in photovoltaics // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 2812–2824.
9. *Shekhirev M., Goza J., Teeter J.D., Lipatov A., Sinitskii A.* Synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots // *J. Chem. Educ.* 2017. V. 94. P. 1150–1156.
10. *Swarnkar A., Kumar Ravi V., Chulliyil R., Irfanullah M., Chowdhury A., Nag A.* Colloidal CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum // *Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 15424–15428.
11. *Yuan X., Ji S., De Siena M.C., Fei L., Zhao Z., Wang Y., Li H., Zhao J., Gamelin D.R.* Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn^{2+} -doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals with varied dopant concentration // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 8003–8011.

12. Pan G., Bai X., Yang D., Chen X., Jing P., Qu S., Zhang L., Zhou D., Zhu J., Xu W., Dong B., Song H. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties // *Nano Lett.* 2017. V. 17. P. 8005–8011.
13. Zhou Y., Chen J., Bakr O.M., Sun H. Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 6589–6613.
14. Wang A., Yan X., Zhang M., Sun S., Yang M., Shen W., Pan X., Wang P., Deng Z. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs₂SnI₆ nanocrystals via facile hot-injection process // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 8132–8140.
15. Van der Stam W., Geuchies J.J., Altantzis T., Bos K.H.W., Meeldijk J.D., Aert S.V., Bals S., Vanmaekelbergh D., Donega C.M. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal CsPb_{1-x}MxBr₃ perovskite nanocrystals through cation exchange // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 4087–4097.
16. Ai B., Liu C., Wang J., Xie J., Han J., Zhao X. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. P. 2875–2877.
17. Zhao Y., Shen C., Ding L., Liu J., Xiang W., Liang X. Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for w-LED // *Optical Materials.* 2020. V. 107. P. 110046.
18. Shapiro A., Heindl M.W., Horani F., Dahan M.H., Tang J., Amouyal Y., Lifshitz E. Significance of Ni doping in CsPbX₃ nanocrystals via post synthesis cation-anion coexchange // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 24979–24987.
19. Zhao Y., Zhang X., Xie C., Shi W., Yang P., Jiang S.P. Controlling Mn Emission in CsPbCl₃ Nanocrystals via Ion Exchange toward Enhanced and Tunable White Photoluminescence // *Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 27032–27039.
20. Akkerman Q.A., Meggiolaro D., Dang Z., De Angelis F., Manna L. Fluorescent Alloy CsPb_yMn_{1-x}I₃ Perovskite Nanocrystals with High Structural and Optical Stability // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. P. 2183–2186.
21. Cai T., Yang H.J., Hills-Kimball K., Song J.P., Zhu H., Hofman E., Zheng W.W., Rubenstein B.M., Chen O. Synthesis of all-inorganic Cd-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with dual-wave-length emission // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 7079–7084.
22. Zou S., Liu Y., Li J., Liu C., Feng R., Jiang F., Li Y., Song J., Zeng H., Hong M., Chen X. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 11443–11450.
23. Kuznetsova M.S., Cherbunin R.V., Litvyak V.M., Kolobkova E.V. Spectroscopy of PbS and PbSe Quantum Dots in Fluorine Phosphate Glasses // *Semiconductors.* 2018. V. 52. P. 558–561
24. Kolobkova E.V., Lipovskii A.A., Petrikov V.D., Melekhin V.G. Fluorophosphate glasses with quantum dots based on lead sulfide // *Glass Physics and Chemistry.* 2002. V. 28. P. 251–255.
25. Vaynberg B., Matusovsky M., Rosenbluh M., Kolobkova E., Lipovskii A. High optical nonlinearity of CdS_xSe_{1-x} microcrystals in fluorine-phosphate glass // *Opt. Commun.* 1996. V. 132. P. 307–310.
26. Lipovskii A.A., Yakovlev I.E., Kolobkova E.V., Petrikov V.D. Formation and growth of semiconductor nanocrystals in phosphate glass matrix // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 865–869.
27. Kolobkova E.V., Kuznetsova M.S., Nikonorov N.V. Perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses // *Non. Cryst. Sol.* 2021. V. 563. P. 120811.
28. Liu S., DeFilippo A.R., Balasubramanian M., Liu Z.X., Wang S.G., Chen Y., Chariton S., Prakapenka V., Luo X.P., Zhao L.Y., San Martin J., Lin Y.X., Yan Y., Ghose S.K., Tyson T.A. High-Resolution In-Situ Synchrotron X-Ray Studies of Inorganic Perovskite CsPbBr₃: New Symmetry Assignments and Structural Phase Transitions // *Advanced Science.* 2021. V. 8. P. 2003046.
29. Luo X., Lai R., Li Y., Han Y., Liang G., Liu X., Ding T., Wang J., Wu K. Triplet energy transfer from CsPbBr₃ nanocrystals enabled by quantum confinement // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 4186–4190.