ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 5, с. 361–369

ФОТОНИКА

УДК 546.05

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ПЕРОВСКИТОВ $CsPbBr_3$ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2020 г. А. В. Иванчихина[a, b, *], К. С. Пундиков[a, c]

[a]ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[b]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

[c]Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, 398055 Россия

*E-mail: ivanchihina@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.
После доработки 10.05.2020 г.
Принята к публикации 12.05.2020 г.

Проведены сравнительные исследования трех различных методов синтеза коллоидных наночастиц $CsPbBr_3$ при комнатной температуре. Установлено насколько устойчивы эти методики к условиям проведения эксперимента, к соотношению концентраций смешиваемых прекурсоров, а также как эти условия влияют на средний размер наночастиц, их седиментационную и агрегативную устойчивость.

Ключевые слова: перовскиты, наночастицы перовскитов, методы синтеза квантовых точек перовскитов, люминесценция наночастиц перовскитов, $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6

DOI: 10.31857/S0023119320050071

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкую популярность в области фотоники пробрели исследования кристаллических структур перовскитного типа. Перовскитом называют редкий для поверхности Земли минерал – титанат кальция, $CaTiO_3$, который впервые был обнаружен в 1839 г. в Уральских горах немецким ученым Густавом Розе и назван в честь русского коллекционера минералов, графа Л.А. Перовского. Теперь перовскитами принято называть самые различные соединения с кристаллической решеткой, схожей с решеткой $CaTiO_3$, которые обозначают стехиометрической формулой ABX_3, где A и B –катионы, а X – анион (рис. 1).

В случае если катион B намного меньше катиона A, перовскит имеет кубическую решетку и координационными числами 12, 6 и 8 для ионов A, B и X соответственно. Для оценки устойчивости кристаллической структуры перовскитов используют фактор соответствия Гольдшмидта:

$$\tau = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)},$$

где r_A, r_B, r_X — ионные радиусы соответствующих ионов. Для идеальной кубической решетки $\tau \approx 1$. Если $\tau < 0.9$ или $\tau > 1.1$ структура кристаллической решетки может быть орторомбической или тетрагональной [1]. Для структуры состава “цезий–свинец–галоген”, которая исследуется в данной работе, $\tau \approx 0.7–0.9$, при этом возможно существование кубической, тетрагональной, орторомбической и моноклинной сингоний [2].

Галоидными перовскитами называются соединения, в которых A – это катионы метиламмония (CH_3NH^{+3}), формамидиума (FA^+) или

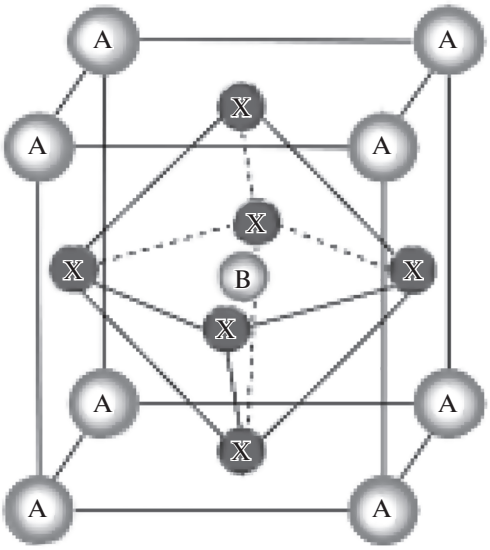

Рис. 1. Кристаллическая решетка типа перовскит ABX_3.

Cs^+, B – катионы Pb^{2+} или Sn^{2+}, X – галоидные анионы Cl^-, Br^- или I^-. Для наиболее популярного сейчас соединения $CsPbBr_3$ фактор Гольдшмидта равен 0.815 [3].

Установлено, что наличие в позиции A катиона с большим радиусом типа цезий Cs^+ значительно увеличивает стабильность перовскитной структуры [4].

Галоидные перовскиты являются перспективными материалами для фотовольтаики и оптоэлектроники, благодаря их высоким коэффициентам поглощения [5], высокой подвижности зарядов [5, 6], большой длине диффузии экситона [6, 7], возможности изменения ширины запрещенной зоны в широком диапазоне [9]. Эффективность преобразования энергии в солнечных ячейках на основе галоидных перовскитов достигает 22.1% [8] и превышает эффективность всех других фотовольтаических устройств третьего поколения. Журнал Science в 2013 г. включил солнечные батареи на основе перовскитов в десятку главных научных прорывов года [9]. Помимо применения в солнечных батареях, галоидные перовскиты применяются для создания лазеров, фотодетекторов и светодиодов [10–16].

Особый интерес в последнее время стали привлекать перовскиты в наноразмерном состоянии, которые, как оказалось, обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, отличаются высокой стабильностью, узким спектром и высоким квантовым выходом люминесценции (до 90%), возможностью непрерывной перестройки максимума спектра люминесценции в широком диапазоне длин волн от 400 до 700 нм за счет варьирования галогенида в составе перовскита [17].

Начиная с 2015 г. стали появляться работы по синтезу наноразмерных частиц перовскитов на основе Cs^+ контролируемого размера, состава и кристаллической структуры, причем были опубликованы статьи в высокоимпактных журналах как по высокотемпературному коллоидному синтезу [17], так и по различными методами синтеза при комнатных температурах [18–20].

В 90-х гг. прошлого столетия метод высотемпературного синтеза, разработанный группой Bawendi [23], произвел настоящую революцию в области практического применения коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия и ряда других полупроводников типа AIIBVI, AIIIBV и AIVBVI. Поэтому применение этого подхода к синтезу коллоидных растворов нанокристаллов перовскитов также вызвало большой интерес. Однако высокотемпетратурный метод синтеза несмотря на свою относительную простоту все же требует навыков и специального оборудования для поддержания инертной атмосферы и высоких температур. В связи с этим появление ряда работ по синтезу коллоидных растворов нанокристаллов перовскитов при комнатной температуре выглядело чрезвычайно заманчиво. Тем более, что в этих работах приводились методики простого практически неконтролируемого смешения двух растворов, приводящие к получению нанокристаллов, ни в чем не уступающих по качеству таким же наночастицам высокотемпературного синтеза.

Проведенный нами анализ литературы показал, что для синтеза наночастиц перовскитов при комнатных температурах в основном используются три различных метода [18, 20–23].

Первый метод, условно назовем его методом A, состоит в том, что в органический неполярный растворитель (например в толуол) впрыскивается небольшое количество раствора прекурсоров Cs^+, Pb^+ и Br^- в полярном растворителе, например, в диметилформамиде (DMF) или диметилсульфоксиде (DMSO) (рис. 2, метод A), при этом в этом “прекурсорном” растворе присутствуют определенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как, например, олеиновая кислота (OA), олеиламин (OAm) и n-октиламин (nOCA), которые контролируют процессы роста и стабилизации наночастиц. В таком методе синтеза образование наночастиц происходит в результате создания резкого пересыщения при смешивании прекурсорного раствора с неполярным растворителем. После впрыскивания прекурсорного раствора в толуол растворимость ионов падает примерно на шесть порядков [18, 22, 23].

Второй метод, назовем его методом B, основан на использовании стабильной обратной микроэмульсии типа “вода в масле” [20]. Известно, что в ряде случаев обратная микрокроэмульсия “вода в масле”, самопроизвольно образующаяся при смешении трех компонент ПАВ/вода/масло, может представлять собой термодинамически стабильную наногетерогенную систему, состоящую из обратных мицелл: нанокапель воды, покрытых монослоем поверностно-активного вещества в неполярной жидкости (масле) [24–26]. Суть метода заключается в том, что создается стабильная микроэмульсия, в которой прекурсоры Br^- и Cs^+находятся в полярных пулах мицелл, которые равномерно распределены по всему объему реакционного сосуда (рис. 2, метод B). При этом в качестве стабилизаторов обратных мицелл в методе B могут быть использоваться те же ПАВ, что и в методе A, т.е. OA, OAm, nOCA. Процесс зарождения и роста нанокристаллов перовскитов “запускается” путем добавления в систему деимульсификатора (растворителя, который разрушает микроэмульсию). В результате также создается резкое пересыщение и происходит процесс зарождения и роста наночастиц перовскитов, контролируемый ПАВ. По замыслу авторов преимущество этого метода состоит в том, что использование обратной микроэмульсии позволяет

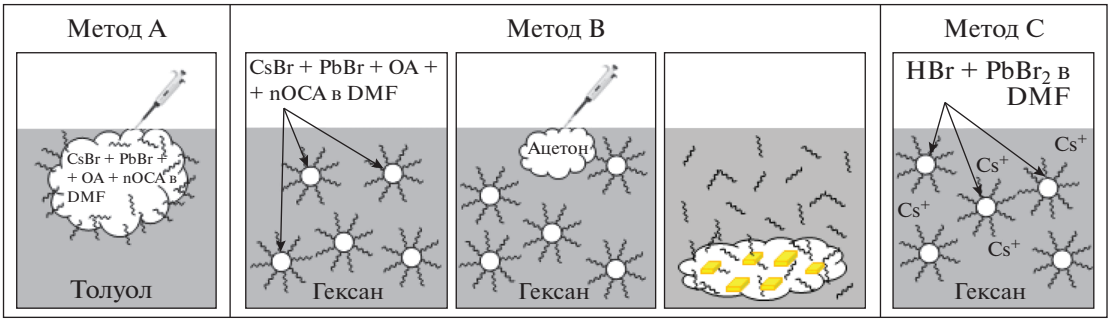

Рис. 2. Схематическое изображение трех основных подходов для синтеза наночастиц перовскитов: метод впрыскивания раствора прекурсоров в полярном DMF (метод A); в стабильной микроэмульсии после добавления деэмульсификатора (метод B); метод впрыскивания раствора прекурсора Br в раствор Cs-олеата в гексане (метод C).

создать равномерное распределение реагентов во всем объеме раствора и тем самым более четко контролировать процесс зарождения и роста наночастиц.

В третьем методе (метод C) прекурсорный раствор содержит только ионы свинца и брома в виде соли $PbBr_2$ и кислоты HBr, которые растворены в полярном растворителе (DMF или DMSO). Прекурсорный раствор впрыскивается в раствор неполярного растворителя, например гексана, содержащего предварительно приготовленный комплекс цезия с олеиновой кислотой, Cs-олеат, (рис. 2, метод C). После смешения этих растворов в реакционном сосуде формируется обратно-мицеллярная система, в полярных пулах мицелл которой находится ионы Br^- и Pb^+, а в неполярной фазе находится прекурсор Cs^+ (рис. 2c) [21, 23]. Прекурсор Cs^+, согласно предположению авторов статьи [21], встраиваясь в оболочки обратных мицелл, вступает в химическую реакция и за счет этого в оболочках обратных мицелл происходят процессы зародышеобразования и роста нанокристаллов перовскитов. Важно отметить, что в методе C формируются нанокристаллы состава Cs_4PbBr_6, в то время как в методах A и B перовскиты имеют состав $CsPbBr_3$.

Цель данной работы состояла в том, чтобы провести сравнительные исследования трех описанных выше методик синтеза коллоидных наночастиц $CsPbBr_3$ при комнатной температуре и установить, насколько устойчивы эти методики к условиям проведения эксперимента, к соотношению концентраций смешиваемых прекурсоров, а также как эти условия влияют на средний размер наночастиц, их седиментативную и агрегативную устойчивость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реактивы и материалы

В работе были использованы следующее реактивы: толуол (99.99%, “Fisher Scientific”), хлороформ (>99.5%, “Sigma-Aldrich”), бромид свинца ($PbBr_2$, 99.999%, Aldrich), бромид цезия (CsBr, 99.999%, Aldrich), олеиновая кислота (OA, 90%, Aldrich), олеиламин (OAm, 80–90%, Acros), диметилформамид (DMF, 99.8%, Sigma), диметилсульфоксид (DMSO, 99.9%, Sigma), *n*-гексан (C_6H_{14}, 99%, HPLCgrade, Scharlau), толуол (C_7H_8, 99.8%, HPLC grade, Fisher Chemical), циклогексан (C_6H_{12}, 99%, Sigma-Aldrich), ацетон (C_3H_6O, чда, Химмед), бромистоводородная кислота (HBr, чда, Химмед). Все используемые реагенты и органические растворители дополнительной очистке не подвергались.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре “Shimadzu UV 3101PC”. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. При измерениях использовались отсекающие фильтры, подавляющие отраженный от дифракционных решеток монохроматоров свет во втором порядке дифракции. Для всех измеряемых спектров излучения в растворах проводилось вычитание спектра чистого растворителя.

С помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 также регистрировались матрицы “возбуждение-люминесценция” (EEM). Матрица “возбуждение-люминесценция” EEM (λ_{ex}, λ_{em}) представляет собой интенсивность люминесценции на длине волны λ_{em} при действии единичного потока возбуждающего света с длиной волны λ_{ex}. Сечение этой матрицы при фиксированной длине волны возбуждения λ_{ex} представляет собой спектр люминесценции при возбуждении на длине волны λ_{ex}, а при фиксированной длине волны λ_{em} – спектр возбуждения люминесценции наблюдения при регистрации на длине волны λ_{em}.

Все измерения (если не указано особо) проводились при комнатной температуре (в интервале 18–25°C) в кварцевых кюветах. Оптические плотности приводятся в расчете на 10 мм оптического пути.

Измерения размеров наночастиц проводились при фиксированном угле детектирования 90° на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA), в котором использован лазер, работающий на длине волны 679.5 нм. Принцип работы спектрометра Photocor Complex основан на явлении динамического рассеяния света.

Электронно-микроскопические измерения наночастиц перовскитов проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2000FXII. Образцы готовили помещением капли дисперсии, содержащей наночастицы в растворителе, на медную сетку, покрытую тонким слоем углерода.

Методы синтеза наночастиц перовскитов

Метод A

Прекурсорный раствор для всех синтезов готовили следующим образом: в 5 мл DMF растворяли 0.2 ммоль $PbBr_2$ (0.02 M) и 0.1 ммоль CsBr (0.01 M), затем добавляли OA (500 мкл) и nOCA (20 или 80 мкл). После этого прекурсорный раствор впрыскивали в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, объем прекурсорного раствора при этом варьировался в диапазоне от 50 до 250 мкл. После впрыскивания прекурсорного раствора в реакционный сосуд раствор сразу приобретал голубовато-зеленый, зеленый или желтый цвет, что свидетельствовало об образовании наночастиц перовскитов. Сразу после синтеза раствор перовскитов подвергался центрифугированию в течение 30–60 мин при скорости вращения 3000 об./мин. Центрифугирование позволяет осадить крупные частицы перовскитов. После центрифугирования осадок и надосадочный раствор разделяли и затем проводили их анализ.

Метод B

Для синтеза предварительно готовили следующие растворы: 1 M раствор CsBr в воде с концентрацией (раствор I); 1 M раствор $PbBr_2$ в DMF (раствор II); раствор OA и nOCA в гексане с концентрациями 0.634 M (2 мл на 10 мл гексана) и 0.151 M (250 мкл на 10 мл гексана) соответственно (раствор III).

Далее в колбу, содержащую 10 мл раствора III, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавили сначала 300 мкл раствора I и затем 300 мкл раствора II. После этого в колбу в качестве деэмульсификатора и осадителя добавляли 8 мл ацетона и отмывали перовскиты по следующей стандартной процедуре.

На первом этапе отмывки раствор перовскитов сразу после синтеза центрифугировали 20–40 мин при 3000 об./мин до образования плотного желтого осадка. Надосадочные растворы удаляли, а осадок высушивали от остатков растворителей. На этом этапе перовскиты выделяли из полярных растворителей, которые со временем могут растворять перовскиты и уменьшать их люминесценцию.

На втором этапе отмывки осадок растворяли в гексане и центрифугировали около 20–40 мин при 3000 об./мин. Надосадочный раствор является искомым раствором отмытых перовскитов в гексане. На этом этапе перовскиты отмывали от побочных продуктов реакции и крупных перовскитов.

Метод C

Для данного метода синтеза предварительно готовили следующие прекурсорные растворы: прекурсор $PbBr_2$ и прекурсор Cs-олеата. Прекурсор $PbBr_2$ готовили путем растворения 0.03 M $PbBr_2$ в 1 мл DMF и последующего добавления 15 мкл HBr (48 wt. %), 100 мкл OA и 50 мкл OAm. Прекурсор Cs-олеата готовили путем растворения 2.25 г Cs_2CO_3 в 21.5 мл OA при нагревании до 130°C в течение 1 ч под вакуумом до образования желтого осадка.

В ходе синтеза прекурсор $PbBr_2$ впрыскивался в колбу, содержащую 0.2 мл Cs-олеата, 10 мл гексана и 2 мл OA. Сразу после впрыскивания смесь приобретала молочный цвет, затем в течение 10 мин раствор постепенно становился зеленым. Через 10 мин синтез останавливали. Синтезированные наночастицы перовскиты осаждали путем центрифугирования в течение 20–40 мин при 3000 об./мин. Надосадочный раствор удаляли, а осадок растворяли в 2 мл толуола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом A было сделано 16 синтезов. Для каждого синтеза были получены спектры поглощения, люминесценции, матрицы возбуждения–люминесценции (EEM), а также измерены размеры наночастиц методом динамического рассеяния света (DLS). На основе этих данных построены размеры наночастиц перовскитов и положения максимумов люминесценции и поглощения в зависимости от объема прекурсорного раствора (в расчете на 5 мл толуола).

Из рис. 3 хорошо видно, что не наблюдается воспроизводимости ни по положению спектров поглощения и люминесценции, ни по размерам наночастиц, измеренных методом DLS. Так, на-

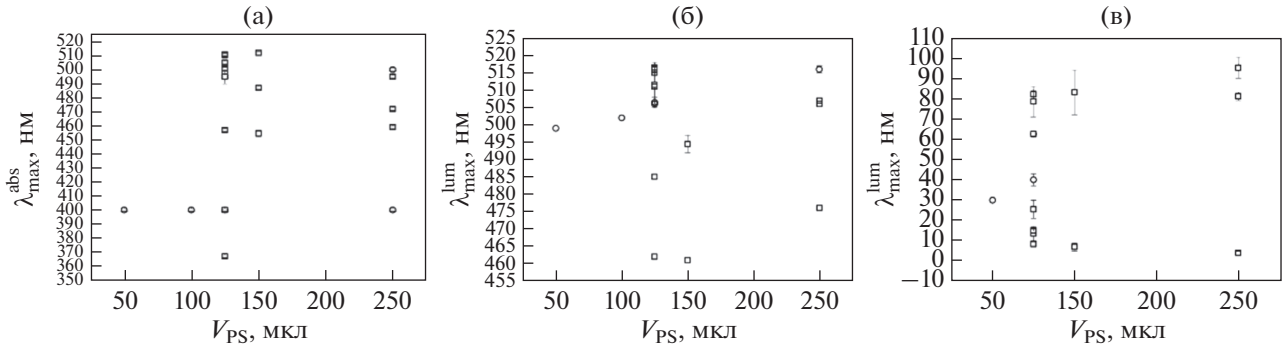

Рис. 3. Положение экситонного пика λ_{max}^{abs} (а), максимума полосы люминесценции λ_{max}^{lum} (б) и средний размер наночастиц перовскитов D (в) в зависимости от объема прекурсорного раствора V_{PS} (в расчете на 5 мл толуола): □ – для синтезов с 20 мкл, ○ – для синтезов с 80 мкл nOCA.

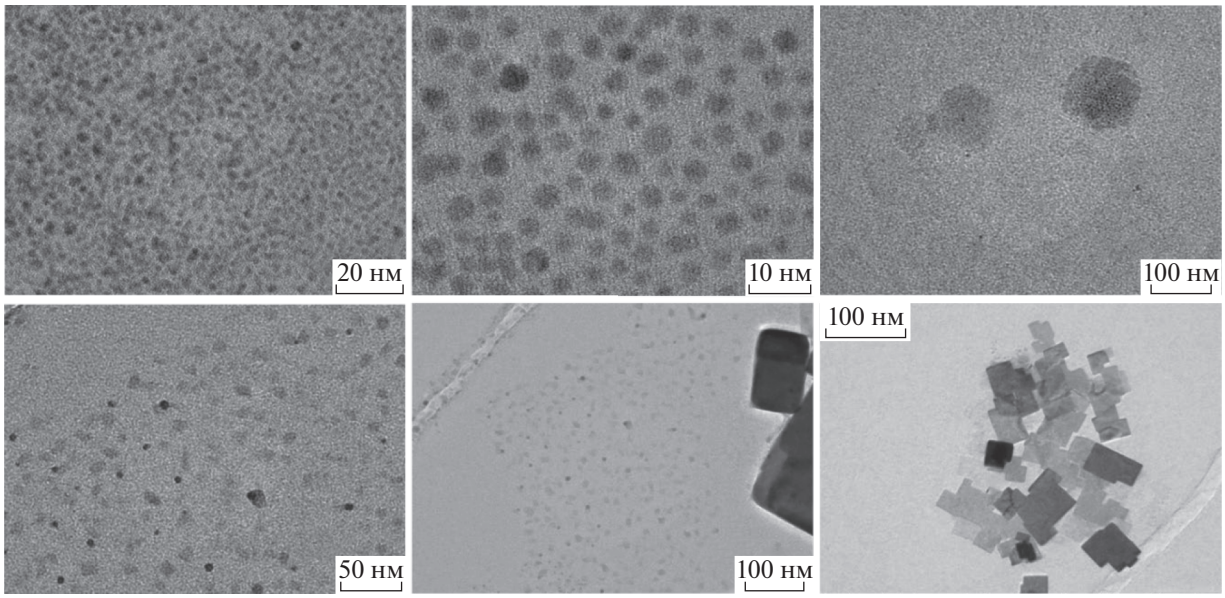

Рис. 4. Микрофотография ТЕМ перовскитов $CsPbBr_3$, полученных методом А. Верхние три фотографии соответствуют синтезу с 20 мкл nOCA и 250 мкл прекурсорного раствора, а нижние три – синтезу с 80 мкл nOCA и 125 мкл прекурсорного раствора.

пример, для синтезов с 80 мкл nOCA (□) и объемом прекурсорного раствора, равным 125 мкл, положение максимума поглощения менялось в диапазоне 367–511 нм; положение максимума люминесценции – в диапазоне 462–517 нм; размер перовскитов, полученный методом DLS, варьировался в диапазоне 8–82 нм. На рис. 4 приведены микрофотографии ТЕМ наночастиц, полученных в различных экспериментах методом А, хорошо видно, что здесь можно наблюдать наночастицы размером от 4 до 500 нм (рис. 4). Следует также отметить, что полученные нами наночастицы по структуре значительно отличаются от полученных аналогичным способом в работе [22].

На рис. 5 приведены спектры поглощения и люминесценции наночастиц $CsPbBr_3$, полученных методом В. Для полученных данным методом перовскитов и отмытых по описанной выше процедуре проводился контроль их спектрально-люминесцентных характеристик в течение длительного времени хранения растворов в разбавленным виде в темноте в кюветах с плотно притертой пробкой. Оказалось, что в процессе хранения квантовый выход образцов существенно увеличивается: если сразу после синтеза квантовый составлял величину 40%, то через 36 сут квантовый выход увеличился до 60%. Заметим, что спектры люминесценции характеризуются достаточно малой шириной на полувысоте, FWHM = 20 нм.

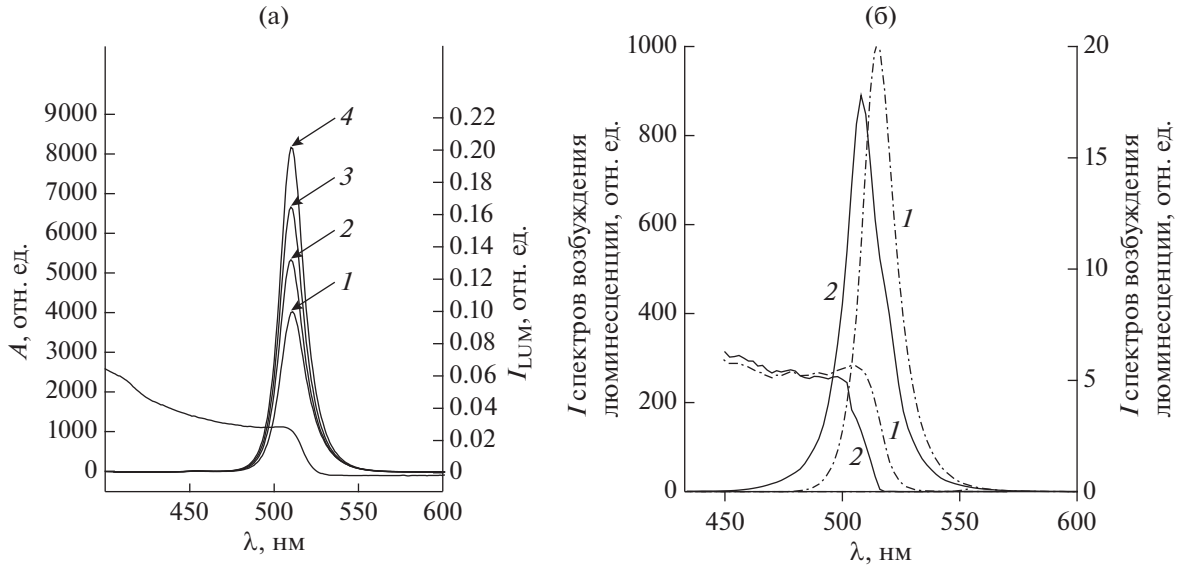

Рис. 5. Спектрально-люминесцентные характеристики нанокристаллов $CsPbBr_3$, синтезированных методом B: (а) Спектр поглощения и спектры люминесценции растворов в гексане: *1* – сразу после синтеза, *2* – через 1 сут., *3* – через 14 дней, *4* – через 36 дней; (б) Разложение матрицы возбуждения люминесценции на две компоненты: спектры возбуждения компоненты *1* (штрих-пунктирная линия) и компоненты *2* (сплошная линия), а также спектры люминесценции компоненты *1* (штрих-пунктирная линия) и компоненты *2* (сплошная линия).

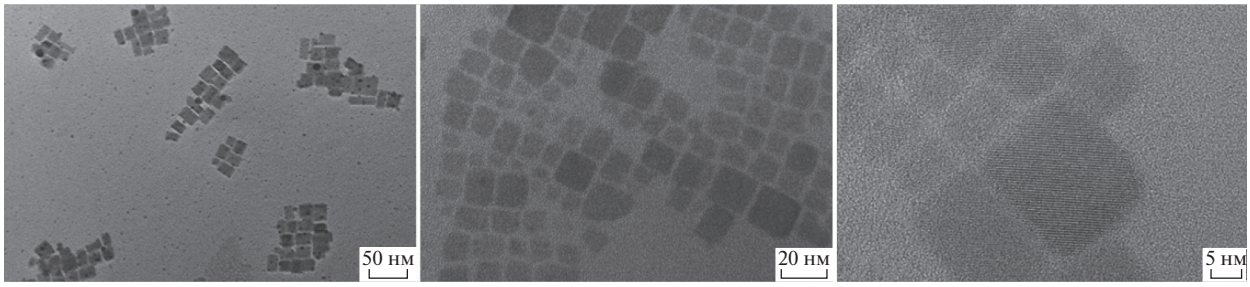

Рис. 6. Микрофотография TEM перовскитов $CsPbBr_3$, полученных методом B.

Анализ матрицы “возбуждение-люминесценция” (EEM) показал наличие двух независимых компонент. Это дает возможность предположить, что в растворе находятся два сорта наночастиц с двумя различными спектрами люминесценции и возбуждения люминесценции, которые представлены на рис. 5б.

На рис. 6 представлены микрофотографии TEM перовскитов, полученных методом B.

Методом динамического рассеяния света (DLS) были измерены размеры наночастиц перовскитов в растворе. Размер наночастиц, полученный методом DLS, согласуется с данными TEM. Наличие двух компонент в матрице EEM также можно объяснить наличием на микрофотографиях TEM двух видов наночастиц: сферических наночастиц размером около 5–8 нм, и квадратных нанопластинок размером 15–20 нм.

Отметим, что в работе [20] были получены аналогичные результаты: форма частиц, а также положение максимума поглощения и люминесценции совпадают с нашими.

Для перовскитов, полученных методом C, были получены спектры поглощения и люминесценции (рис. 7), а также матрицы возбуждения–люминесценции (EEM).

На рис. 7 в спектре поглощения сразу после приготовления растворов (спектр *1*) наблюдается сильное рассеяние и присутствует две полосы: коротковолновая полоса 324 нм и экситонный пик на 515 нм. Сильное светорассеяние и одна коротковолновая полоса для точно такого же метода

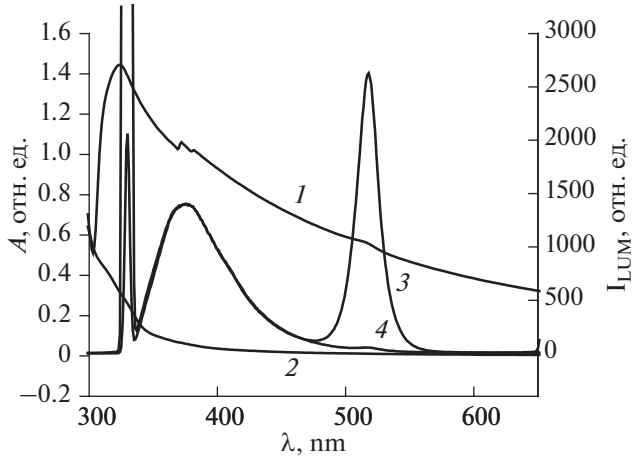

Рис. 7. Спектрально-люминесцентные характеристики перовскитов в толуоле, синтезированных методом С: спектры поглощения перовскитов в толуоле: (*1* – сразу после синтеза, *2* – через 1 сут) и спектры люминесценции (*3* – сразу после синтеза, *4* – через 1 сут).

синтеза наблюдалась в работе [21], в которой авторы показали, что в результате синтеза образуются наночастицы перовскита состава Cs_4PbBr_6 с гексагональной кристаллической решеткой и полностью отсутствует кубическая фаза состава $CsPbBr_3$. Экситонный пик на 515 нм наблюдали также в работе [23] для перовскитов состава Cs_4PbBr_6 с чисто ромбоэдрической структурой и с группой симметрии $R\bar{3}c$. Поэтому наличие двух полос в спектрах поглощения мы объясняем наличием кристаллов Cs_4PbBr_6 с различной морфологией.

Из спектра *2* на рис. 7 хорошо видно, что через сутки почти все перовскиты оседают, т.е. растворы перовскитов в толуоле седиментационно неустойчивы. Вероятно, это объясняется большим размером полученных кристаллов.

В спектрах люминесценции (рис. 7) также присутствуют две полосы: широкая полоса с максимумом на 375 нм и узкая полоса с максимумом на 517 нм. Для полученных методом С перовскитов в работе [21] в спектре люминесценции присутствует только одна полоса люминесценции с максимумом на 515 нм, однако из текста статьи неясно на какой длине волны возбуждали растворы перовскитов. Так, например, при возбуждении на 400 нм мы тоже наблюдали только одну узкую полосу люминесценции с максимумом на длине волны 517 нм. Поэтому для растворов люминофоров важно снимать не просто спектры возбуждения и люминесценции, но и матрицы ЕЕМ.

Для полученных нами перовскитов были измерены матрицы ЕЕМ. Анализ матриц методом разложения на компоненты показал, что предположительно в растворе находится много разных частиц с немного отличающимися спектрами люминесценции и возбуждения. Приемлемый фитинг достигается только при разложении матрицы ЕЕМ минимум на 5 компонент. Выводы, сделан-

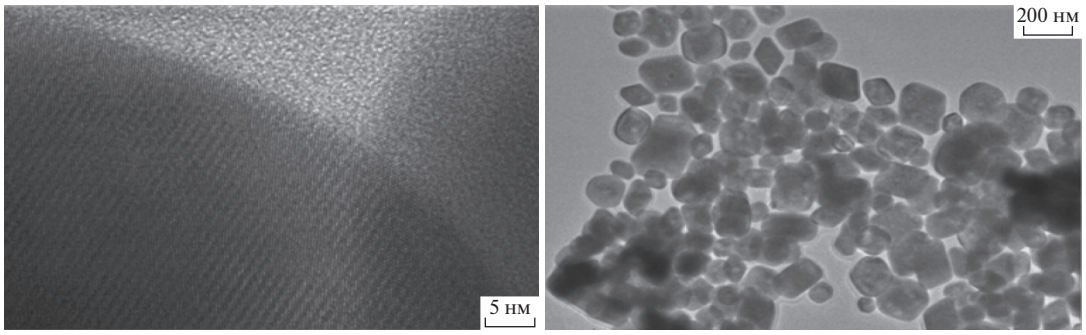

Рис. 8. Микрофотография ТЕМ перовскитов Cs_4PbBr_6.

ные путем разложения матрицы ЕЕМ, подтверждаются микрофотографиями, полученными методом ТЕМ (рис. 8). На микрофотографиях ТЕМ действительно наблюдаются наночастицы различных форм и размеров. В статье [23] авторы также получили довольно крупные кристаллы перовскитов состава Cs_4PbBr_6 ромбоэдрической формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе были проведены исследования трех различных методов синтеза наночастицы перовскитов состава $CsPbBr_3$ и Cs_4PbBr_6. Проведенные исследования показали, что методы синтеза перовскитов при комнатной температуре является очень привлекательным благодаря своей простоте, однако не все они одинаково устойчивы к условиям проведения эксперимента. Это в первую очередь связано с тем, что для получения однородных наночастиц (то есть имеющих узкое распределение по размерам и одинаковую кристаллическую структуру) необходимо контролируемым образом поддерживать во всем реакционном объеме одинаковое пересыщение. Различные модификации методик синтеза, рассматриваемые в литературе, как раз и направлены на решение этой задачи.

Так, например, метод А является методом простого плохо контролируемого смешения реагентов и поэтому он характеризуется плохой повторяемостью. Это связано с тем, что пересыщение в реакционном объеме создается локально, поэтому зарождение и рост наночастиц происходит не равномерно по объему реакционного сосуда и соответственно не позволяет контролируемым образом получать наночастицы перовскитов желаемого размера.

Метод В по сравнению с методом А позволяет более контролируемым образом создавать пересыщение по всему реакционному объему и получать наночастицы перовскиты состава $CsPbBr_3$ за счет более равномерного распределения прекурсоров в растворе. Метод позволяет получать наночастицы с воспроизводимыми спектрально-люминесцентными свойствами, кроме того в процессе хранения в темноте коллоидные растворы перовскитов значительно увеличивают квантовый выход люминесценции, при этом полученные наночастицы являются седиментативно устойчивыми во времени.

В методе С предполагается, что процесс смешения реагентов происходит в результате эмульсификации полярного растворителя, содержащего ионы свинца и брома, в гидрофобной фаза, где в качестве эмульсификатора выступают молекулы ПАВ, содержащие один из реагентов (цезий). При этом предполагается, что химическая реакция начинается после образования микроэмульсии. Однако в этом случае сам процесс эмульсификации плохо поддается контролю. Видимо поэтому в этом методе не удается получить устойчивую дисперсию перовскита в гидрофобной среде.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке правительства Российской федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V.M.* // Naturwissenschaften. 1926. V. 14. № 21. P. 477.
2. *Møller C.H.R.K.N.* // Nature. 1958. V. 182. № 4647. P. 1436.
3. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
4. *Beal R.E. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society. 2016. V. 7. № 5. P. 746.
5. *Kim H.-S. et al.* // Sci. Rep. 2012. V. 2. № 1. P. 591.
6. *Stranks S.D. et al.* // Science (80-.) . American Association for the Advancement of Science. 2013. V. 342. № 6156. P. 341.
7. *Xing G. et al.* // Science (80-.) . American Association for the Advancement of Science, 2013. V. 342. № 6156. P. 344.
8. *Yang W.S. et al.* // Science (80-.) . American Association for the Advancement of Science. 2015. V. 348. № 6240. P. 1234.
9. *Coontz R.* Science's Top 10 Breakthroughs of 2013 [Electronic resource]. URL: https://www.sciencemag.org/news/2013/12/sciences-top-10-breakthroughs-2013
10. *Laquai F.* // Nat. Mater. 2014. V. 13. № 5. P. 429.
11. *Tan Z.-K. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2014. V. 9. № 9. P. 687.
12. *He M. et al.* // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry. 2015. V. 51. № 47. P. 9659.
13. *Hoye R.L.Z. et al.* // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. 2015. V. 27. № 8. P. 1414.
14. *Kim Y.-H. et al.* // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. 2015. V. 27. № 7. P. 1248.
15. *Yakunin S. et al.* // Nat. Photonics. 2015. V. 9. № 7. P. 444.
16. *Wang Q. et al.* // Sci. Bull. 2015. V. 60. № 4. P. 405.
17. *Protesescu L. et al.* // Nano Lett. American Chemical Society. 2015. V. 15. № 6. P. 3692.
18. *Li X. et al.* CsPbX3 // Adv. Funct. Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. V. 26. № 15. P. 2435–2445.

19. *Saidaminov M.I. et al.* // ACS Energy Lett. American Chemical Society, 2016. V. 1. № 4. P. 840.
20. *Huang H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society. 2015. V. 7. № 51. P. 28128.
21. *Zhang Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society. 2018. V. 122. № 11. P. 6493.
22. *Du X. et al.* // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry. 2017. V. 7. № 17. P. 10391.
23. *Chen D. et al.* // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry. 2016. V. 4. № 45. P. 10646.
24. *Huang J.S.* // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1985. V. 82. № 1. P. 480.
25. *Razumov V.F., Tovstun S.A.* // Colloid J. 2019. V. 81. № 4. P. 337.
26. *Kislenko S.A., Razumov V.F.* // Colloid J. 2017. V. 79. № 1. P. 76.