VİTMO

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ сентябрь–октябрь 2022 Том 22 № 5 http://ntv.ifmo.ru/ SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL OF INFORMATION TECHNOLOGIES, MECHANICS AND OPTICS September–October 2022 Vol. 22 No 5 http://ntv.ifmo.ru/en/ ISSN 2226-1494 (print) ISSN 2500-0373 (online)

ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

:•••••••••

doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-896-902 УДК 535.372

Исследование спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек CsPb(BrCl)₃ во фторфосфатных стеклах

Артем Александрович Макурин¹, Елена Вячеславовна Колобкова²

1,2 Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ temkkaa1.8@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8101-3134

² kolobok106@rambler.ru^{\equiv}, https://orcid.org/0000-0002-0134-8434

Аннотация

Предмет исследования. В рамках научного проекта «Исследование спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек CsPb(BrCl)₃ во фторфосфатных стеклах» синтезированы и исследованы квантовые точки CsPbX₃ (X = Br, Cl). Методика исследования. Исследование спектров поглощения выполнено с помощью двулучевого спектрофотометра Perkin Elmer lambda 650. Для получения спектров люминесценции использован спектрофлуориметр Perkin Elmer LS50B. Изучены температурные зависимости спектров люминесценции посредством оригинальной установки, включающей спектрофлуориметр, многомодовое оптическое волокно, криостат и температурную приставку. Возбуждающий свет от лампы спектрофлуориметра фокусировался на входной канал оптического волокна. После выхода из канала излучение собиралось линзой, в фокусе которой находился образец, закрепленный в термостате. Люминесценция образца собиралась в обратном направлении с выводом на приемник спектрофлуориметра, который соединен с компьютером. Термостат, в свою очередь, был подключен к криогенной приставке «Variable Temperature Cell», позволяющей регулировать температуру в пределах от 74 до 472 К. Основные результаты. Показано, что при увеличении времени термообработки образцов происходит рост квантовых точек, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерного эффекта. При замене в CsPbBr3 брома на хлор были получены смешанные нанокристаллы CsPb(BrCl)₃, что привело к сдвигу полос поглощения и люминесценции в коротковолновую область. Таким образом, выбирая различные лиганды для CsPbX₃ (X = Br, Cl), изменяя их соотношение и условия термообработки, можно перестроить длину волны люминесценции в широкой области видимого диапазона. Исследование зависимости ширины запрещенной зоны от температуры наглядно показало влияние фазовых переходов. Определена последовательность фазовых переходов для различных химических составов, а именно, был обнаружен вклад введения хлора в изменение температурной зависимости ширины запрещенной зоны в диапазоне от 180 до 400 К. Предположено, что основными причинами тушения люминесценции выше 300 К являются фазовые переходы. Практическая значимость. В результате доказано, что фторфосфатное стекло — химически устойчивая среда для защиты квантовых точек от внешних воздействий. В работе получена возможность создания стабильных люминофоров, новых лазерных сред и люминесцирующих покрытий как белого света, так и во всем видимом диапазоне.

Ключевые слова

квантовые точки, смешанные нанокристаллы, фторфосфатное стекло, анионное замещение, квантово-размерный эффект, температурный сдвиг запрещенной зоны, фазовые переходы в кристаллах

Ссылка для цитирования: Макурин А.А., Колобкова Е.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек CsPb(BrCl)₃ во фторфосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 5. С. 896–902. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-896-902

[©] Макурин А.А., Колобкова Е.В., 2022

Investigation of spectral-luminescent properties of cesium CsPb(BrCl)₃ quantum dots in fluorophosphate glasses

Artem A. Makurin¹, Elena V. Kolobkova^{2⊠}

1,2 ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ temkkaa1.8@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8101-3134

² kolobok106@rambler.ru[⊠], https://orcid.org/0000-0002-0134-8434

Abstract

Within the framework of the scientific project "Investigation of spectral-luminescent properties of CsPb(BrCl)₃ quantum dots in fluorophosphate glasses" $CsPbX_3$ (X = Br, Cl) quantum dots were synthesized and investigated. The absorption spectra were studied using a Perkin Elmer lambda 650 double beam spectrophotometer. A Perkin Elmer LS50B spectrofluorimeter was used to obtain luminescence spectra. The temperature dependences were studied by means of an original setup, including a spectrofluorimeter, a multimode optical fiber, a cryostat and a temperature stand. The exciting light from the spectrofluorimeter lamp was focused on the input channel of the optical fiber. After leaving the channel, the radiation was collected by a lens in the focus of which was a sample fixed in a thermostat. The luminescence of the sample was collected in the opposite direction with the output to the receiver of the spectrofluorimeter, which is connected to the computer. The thermostat, in turn, was connected to a cryogenic set-top box with variable temperature, which allows adjusting the temperature in the range from 74 to 472 K. It is shown that an increase in the heat treatment time leads to an increase in quantum dots and, accordingly, to a decrease in the band gap due to the quantum confinement effect. When replacing bromine in CsPbBr₃ with chlorine, mixed CsPb(BrCl)₃ nanocrystals were obtained which leads to a shift of the absorption and luminescence bands to the short-wavelength region. Thus, by choosing different ligands for CsPbX₃ (X = Br, Cl), changing their ratio and heat treatment conditions, it is possible to adjust the wavelength of luminescence in a wide area of the visible range. The study of the dependence of the band gap width on temperature clearly showed the presence of phase transformations of the crystal structure. The sequence of phase transitions for various chemical compositions was determined, namely, the contribution of chlorine to the change in dependence in the range from 180 to 400 K. It is assumed that the main causes of luminescence quenching above 300 K are phase transitions. As a result, it is proved that fluorophosphate glass is a chemically stable medium for protecting quantum dots from external influences. The possibility of creating stable phosphors, new laser media and luminescent coatings of both white light and in the entire visible range has been obtained.

Keywords

quantum dots, mixed nanocrystals, fluorophosphate glass, anion-exchange, quantum-dimensional effect, forbidden gap temperature shift, phase changes in crystals

For citation: Makurin A.A., Kolobkova E.V. Investigation of spectral-luminescent properties of cesium CsPb(BrCl)₃ quantum dots in fluorophosphate glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 5, pp. 896–902 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-896-902

Введение

Особенностью квантовых точек (КТ) является квантово-размерный эффект, который позволяет изменять спектрально-люминесцентные характеристики наноматериалов посредством вариации размеров активатора. Другой метод изменения спектрально-люминесцентных характеристик — анионное замещение, широко применяемое для коллоидных КТ. Таким образом, варьируя условия синтеза и состав КТ, можно изменять оптические характеристики материала, а именно, сдвигать ширину запрещенной зоны и люминесценцию от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра [1].

Однако коллоидные нанокристаллы CsPbX₃ обладают низкой стойкостью к внешнему воздействию, в связи с чем происходит падение квантового выхода даже в процессе исследований [2]. Решить эту проблему можно путем формирования КТ в стекле, которое может служить защитой от внешней среды [3–5]. В таком случае спектрально-люминесцентные свойства КТ практически не претерпевают деградации в ходе эксплуатации [6]. Одна из наиважнейших особенностей КТ CsPbX₃ — устойчивость к дефектам, что является основным фактором, определяющим интенсивную люминесценцию [7]. В качестве материалов оптики и фотоники КТ CsPbX₃ находят свое применение в лазерах [8], поляризаторах [9], светодиодах [10], солнечных панелях [11], фотоприемниках [12], а также в медицине в качестве оптических меток [13].

Известно, что фотолюминесценция бромидных нанокристаллов находится в зеленой области спектра. Введение хлора к брому приводит к анионному замещению со сдвигом излучения в синюю область спектра.

Цель настоящей работы — исследование спектрально-люминесцентных характеристик КТ CsPbX₃ (X = Br, Cl) с различной их концентрацией при разной температуре.

Материалы и методы

Синтез образцов. Образцы фторфосфатного стекла $40P_2O_5$ -35BaO-5NaF-10AlF₃-10Ga₂O₃ (мол.%), активированные Cs₂O, PbF₂, BaBr₂ и NaCl, изготовлены методом охлаждения из расплава. Синтез стекла проведен в закрытом стеклоуглеродном тигле при температуре 1273 К. Около 50 г шихты расплавлены в тигле в течение 30 мин, затем расплав стекла был отлит на стеклоуглеродную пластину. В результате был получен образец стекла толщиной около 2 мм и диаметром 7–8 см.

Отжиг образцов выполнен при температуре на 50 К ниже температуры стеклования T_g . Нанокристаллы CsPbX₃ были сформированы в процессе термообработки (TO) при T = 687 К.

Характеристики стекла. Для измерения T_g использован дифференциальный сканирующий калориметр STA 449F1 Jupiter Nietzsche. Температура T_g составила 663 К.

Измерительное оборудование. Исследование спектров поглощения проведено с помощью двулучевого спектрофотометра Perkin Elmer lambda 650 при комнатной температуре в диапазоне от 800 до 200 нм с шагом 0,2 нм. Образцы предварительно подготовлены к измерениям посредством шлифовки и полировки с обеих сторон. Толщина образцов составила 1 мм.

Спектры люминесценции получены с помощью спектрофлуориметра Perkin Elmer LS50В при комнатной температуре с шагом 0,5 нм. Длина волны возбуждающего света — 405 нм.

Температурные зависимости изучены при помощи оригинальной установки, включающей спектрофлуориметр, многомодовое оптическое волокно, криостат и температурную приставку. Возбуждающий свет от лампы спектрофлуориметра фокусировался на входной канал оптического волокна. После выхода из канала излучение собиралось линзой, в фокусе которой находился образец, закрепленный в термостате. Люминесценция образца собиралась в обратном направлении с выводом на приемник спектрофлуориметра, который соединен с компьютером. Термостат подключен к криогенной приставке с переменной температурой «Variable Temperature Cell», позволяющей регулировать температуру в пределах от 74 до 472 К. Измерения при температуре выше комнатной (303-423 К) произведены с помощью нагрева, регулируемого приставкой. Измерения при температурах ниже комнатной от 93 до 303 К проводились при использовании жидкого азота. Для таких

измерений необходим вакуум, который был получен с использованием вакуумного насоса, понижающего давление до 20 мбар с погрешностью 20 %.

Результаты и обсуждение

Поглощение и люминесценция. Фторофосфатное стекло, активированное КТ CsPbBr₃, дополнительно обработано при температуре 688 К в течение 30, 60 и 90 мин. Спектры поглощения и люминесценции, в зависимости от времени ТО, приведены на рис. 1.

Из рис. 1, *а* видно, что с увеличением времени ТО спектры сдвигаются в длинноволновую область, что свидетельствует о росте размеров КТ. Из-за сильного поглощения активатора наблюдается только край зоны поглощения (E_g) без характерного экситонного пика, что связано с высокой концентрацией нанокристаллов. Для монокристалла CsPbBr₃ E_g = 525 нм.

С увелечением размера $\bar{\text{KT}}$ слектры люминесценции (рис. 1, *b*) претерпевают аналогичный сдвиг в длинноволновую область с 499 нм до 514 нм. Полуширина пиков составляет около 20 нм. Стоксов сдвиг равен 10–15 нм. Таким образом, полоса поглощения перекрывается с полосой люминесценции, что приводит к реабсорбции излучения и искажению полос.

Для стекол, содержащих хлор и бром, выполнена ТО при аналогичных условиях. Рентгено-фазовый анализ показал наличие нанокристалла состава CsPb(Cl_{1,5}Br_{1,5}). Зависимости спектров поглощения и люминесценции от времени ТО приведены на рис. 2.

В результате показано, что спектры поглощения и люминесценции сдвигаются в длинноволновую область с увеличением времени ТО. Край границы поглощения сдвигается с 450 до 495 нм. Максимумы полос излучения перекрывают область от 454 до 498 нм. Полуширина полос люминесценции составляет примерно 20 нм.



Рис. 1. Зависимости спектров поглощения (*a*) и люминесценции (*b*) квантовых точек CsPbBr₃ от времени термообработки (TO). *E_g* — край зоны поглощения монокристалла

Fig. 1. Dependence of absorption (a) and luminescence (b) spectra of CsPbBr₃ quantum dots vs. the heat treatment time. E_g is the bulk crystals band gap



Рис. 2. Зависимости спектров поглощения (*a*) и люминесценции (*b*) квантовых точек CsPb(Cl_{1,5}Br_{1,5}) от времени термообработки

Fig. 2. Dependence of absorption (a) and luminescence (b) spectra of $CsPb(Cl_{1,5}Br_{1,5})$ quantum dots vs. the heat treatment time

В полосе люминесценции до ТО наблюдается плечо на 470 нм, что говорит о том, что в стекле могут формироваться КТ с разным соотношением хлора и брома.

В спектре люминесценции стекла после 90 мин ТО появляются три пика на длинах волн 477, 498 и 528 нм, что говорит о фазовой сегрегации в материале. Пик с максимумом 477 нм имеет малую интенсивность, так как находится в области сильного поглощения. Пики 498 нм и 528 нм свидетельствуют о росте КТ с различными соотношениями хлор/бром.

Возникновение нескольких пиков люминесценции в результате ТО связано с тем, что в процессе охлаждения стекла различные области расплава охлаждаются с разной скоростью, в результате чего рост каждой точки протекает с различной скоростью. **Температурные зависимости люминесценции.** Данные измерения проведены с использованием жидкого азота в диапазоне температур от 90 до 423 К. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для образца CsPbBr₃ приведена на рис. 3, *а*.

Размер КТ в данном образце составил 6 нм [14]. В диапазоне температур от 100 до 180 К происходит линейное увеличение ширины запрещенной зоны нанокристаллов [15]. При 180 К наблюдается отклонение от линейной зависимости, что, вероятнее всего, связано с потерей центра симметрии кристаллической решетки. Также, начиная с 300 К и 400 К происходит изменение коэффициента наклона прямой, описывающей температурный коэффициент сдвига зоны. Данное явление связано с тем, что при температуре около 300 К нанокристалл CsPbBr₃ претерпевает структурный пе-



Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для квантовых точек (*a*) и интегральной интенсивности от обратной температуры стекла (*b*) для нанокристалла CsPbBr₃

Fig. 3. Dependences of the band gap on temperature for quantum dots (*a*) and the integral intensity vs. the reciprocal glass temperature (*b*) for a CsPbBr₃ nanocrystal



Рис. 4. Зависимости ширины запрещенной зоны от температуры (*a*) и интегральной интенсивности обратной температуры стекла (*b*) с нанокристаллами CsPbCl_{2.25}Br_{0.75}

Fig. 4. Dependences of the band gap vs. temperature (*a*) and the integral intensity of the reciprocal temperature of glass (*b*) with $CsPbCl_{2.25}Br_{0.75}$ nanocrystals

реход. При 400 К кристаллическая решетка переходит в высокотемпературную нелюминесцентную фазу. Температурное окно для фазовых модификаций составляет всего 100 К [16, 17].

Механизм изменения зонной структуры определяется электрон-фононным взаимодействием и термическим расширением нанокристалла, причем оба эффекта дают сдвиг с разным знаком.

На рис. 3, *b* представлена зависимость интегральной интенсивности от обратной температуры.

Для КТ характерно падение интенсивности излучения с ростом температуры, что полностью коррелирует с рис. 3, *а* и говорит об активации процессов тушения. На различных участках кривой наблюдается изменение коэффициента наклона прямой интерполяции, что также объясняется фазовыми переходами кристаллической структуры. Аналогично с рис. 3, *а* на зависимости (рис. 3, *b*) при T = 180 К наблюдается перегиб, связанный с потерей центра инверсии, т. е. понижением симметрии элементарной ячейки кристаллической решетки. Изменение наклона при 310 К соответствует переходу из низкотемпературной моноклинной фазы в высокотемпературную моноклинную, вследствие чего происходит сильное падение интенсивности фотолюминесценции.

Иная зависимость наблюдается в смешанном нанокристалле CsPbCl_{2,25}Br_{0,75} (рис. 4, a). Содержание хлора в данных КТ преобладает над бромом. Информация по данной структуре ограничена лишь узким кругом научных работ, и потому сложно объяснить все механизмы формирования данной зависимости. В диапазоне от 80 до 180 К наблюдается похожее увеличение ширины запрещенной зоны, но при 180–300 К происходит ее сужение. При достижении комнатной температуры осуществляется фазовый переход, и зависимость меняет свой знак, с увеличением температуры видно увеличение E_g . Затем при 325 К нанокристалл переходит в высокотемпературную фазу, что полностью согласуется с данными научных работ. Данная зависимость сходна с аналогичной зависимостью для хлоридных КТ [18].

На рис. 4, *b* представлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции КТ CsPbCl_{2,25}Br_{0,75} от температуры.

Для КТ CsPbBr₃ и CsPbCl_{2,25}Br_{0,75} наблюдается тушение люминесценции с ростом температуры. За ускорение тушения люминесценции ответственны фазовые переходы.

Заключение

Выявлены высокая интенсивность люминесценции квантовых точек CsPbX₃ с возможностью их перестройки за счет изменения размера и состава нанокристаллов.

Показано, что внедрение CsPbX₃ в матрицу стекла приводит к высокой устойчивости нанокристаллов к температуре, сохраняя их превосходные люминесцентные свойства на протяжении длительного времени.

В ходе температурных измерений обнаружено, что фазовые переходы вносят значительный вклад в тушение люминесценции наряду с тушащими дефектами поверхности.

Таким образом, изменение размеров и соотношения хлор/бром в квантовых точках CsPbX₃ во фторофосфатном стекле позволяет изменять оптические характеристики люминесцентного материала в широком спектральном диапазоне.

Литература

- Kolobkova E.V., Kuznetsova M.S., Nikonorov N.V. Perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. V. 563. P. 120811 https://doi. org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120811
- Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // Science. 2017. V. 358. N 6364. P. 745–750. https://doi. org/10.1126/science.aam7093
- 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 Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration // Chemistry of Materials. 2017. V. 29. N 18. P. 8003–8011. https://doi.org/10.1021/ acs.chemmater.7b03311
- Ai B., Liu C., Wang J., Xie J., Han J., Zhao X. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2016. V. 99. N 9. P. 2975– 2877. https://doi.org/10.1111/jace.14400
- Di X., Hu Z., Jiang T., He M., Zhou L., Xiang W., Liang X. Use of long-term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs // Chemical Communications. 2017. V. 53. N 80. P. 11068–11071. https://doi.org/10.1039/ C7CC06486A
- Ye Y., Zhang W.C., Zhao Z.Y., Wang J., Liu C., Deng Z., Zhao X., Han J. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications // Advanced Optical Materials. 2019. V. 7. N 9. P. 1801663. https://doi. org/10.1002/adom.201801663
- Shao G., Liu S., Ding L., Zhang Z., Xiang W., Liang X. K_xCs_{1-x}PbBr₃ NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 375. P. 122031. https://doi.org/10.1016/j. cej.2019.122031
- Fu Y., Zhu H., Stoumpos C.C., Ding Q., Wang J., Kanatzidis M.G., Zhu X., Jin S. Broad wavelength tunable robust lasing from singlecrystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) // ACS Nano. 2016. V. 10. N 8. P. 7963–7972. https://doi. org/10.1021/acsnano.6b03916
- Wang D., Wu D., Dong D., Chen W., Hao J., Qin J., Xu B., Wang K., Suna X. Polarized emission from CsPbX₃ perovskite quantum dots // Nanoscale. 2016. V. 8. N 22. P. 11565–11570. https://doi.org/10.1039/ C6NR01915C
- Liu P., Chen W., Wang W., Xu B., Wu D., Hao J., Cao W., Fang F., Li Y., Zeng Y., Pan R., Chen S., Cao W., Sun X.W., Wang K. Haliderich synthesized cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes with improved performance // Chemistry of Materials. 2017. V. 29. N 12. P. 5168–5173. https://doi.org/10.1021/ acs.chemmater.7b00692
- Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Grätzel M., Han H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability // Science. 2014. V. 345. P. 295–298. https://www.science.org/doi/10.1126/ science.1254763
- Lv L., Xu Y., Fang H., Luo W., Xu F., Liu L., Wang B., Zhang X., Yang D., Hu W., Dong A. Generalized colloidal synthesis of highquality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors // Nanoscale. 2016. V. 8. N 28. P. 13589–13596. https://doi.org/10.1039/C6NR03428D
- Здобнова Т.А., Лебеденко Е.Н., Деев С.М. Квантовые точки для молекулярной диагностики опухолей // Acta Naturae. 2011. V. 3. N 1(8). P. 30–49.
- Ai B., Liu C., Deng Z., Wang J., Han J., Zhao X. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. N 26. P. 17349–17355. https://doi.org/10.1039/C7CP02482G
- Saran R., Heuer-Jungemann A., Kanaras A.G., Curry R.J. Giant bandgap renormalization and exciton–phonon scattering in perovskite nanocrystals // Advanced Optical Materials. 2017. V. 5. N 17. P. 1700231. https://doi.org/10.1002/adom.201700231
- 16. Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Grotevent M.J., Kovalenko M.V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) // Nano Letters. 2015. V. 15. N 8. P. 5635–5640. https:// doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02404

References

- Kolobkova E.V., Kuznetsova M.S., Nikonorov N.V. Perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, vol. 563, pp. 120811 https:// doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120811
- Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 2017, vol. 358, no. 6364, pp. 745–750. https:// doi.org/10.1126/science.aam7093
- 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 Mn²⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration. *Chemistry* of Materials, 2017, vol. 29, no. 18, pp. 8003–8011. https://doi. org/10.1021/acs.chemmater.7b03311
- Ai B., Liu C., Wang J., Xie J., Han J., Zhao X. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, vol. 99, no. 9, pp. 2975–2877. https://doi.org/10.1111/jace.14400
- Di X., Hu Z., Jiang T., He M., Zhou L., Xiang W., Liang X. Use of long-term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs. *Chemical Communications*, 2017, vol. 53, no. 80, pp. 11068–11071. https://doi.org/10.1039/ C7CC06486A
- Ye Y., Zhang W.C., Zhao Z.Y., Wang J., Liu C., Deng Z., Zhao X., Han J. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications. *Advanced Optical Materials*, 2019, vol. 7, no. 9, pp. 1801663. https://doi.org/10.1002/ adom.201801663
- Shao G., Liu S., Ding L., Zhang Z., Xiang W., Liang X. K_xCs_{1-x}PbBr₃ NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 375, pp. 122031. https://doi.org/10.1016/j. cej.2019.122031
- Fu Y., Zhu H., Stoumpos C.C., Ding Q., Wang J., Kanatzidis M.G., Zhu X., Jin S. Broad wavelength tunable robust lasing from singlecrystal nanowires of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). ACS Nano, 2016, vol. 10, no. 8, pp. 7963–7972. https://doi. org/10.1021/acsnano.6b03916
- Wang D., Wu D., Dong D., Chen W., Hao J., Qin J., Xu B., Wang K., Suna X. Polarized emission from CsPbX₃ perovskite quantum dots. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, no. 22, pp. 11565–11570. https://doi. org/10.1039/C6NR01915C
- Liu P., Chen W., Wang W., Xu B., Wu D., Hao J., Cao W., Fang F., Li Y., Zeng Y., Pan R., Chen S., Cao W., Sun X.W., Wang K. Haliderich synthesized cesium lead bromide perovskite nanocrystals for light-emitting diodes with improved performance. *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, no. 12, pp. 5168–5173. https://doi. org/10.1021/acs.chemmater.7b00692
- Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Grätzel M., Han H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, vol. 345, pp. 295–298. https://www.science.org/doi/10.1126/ science.1254763
- Lv L., Xu Y., Fang H., Luo W., Xu F., Liu L., Wang B., Zhang X., Yang D., Hu W., Dong A. Generalized colloidal synthesis of highquality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, no. 28, pp. 13589–13596. https://doi.org/10.1039/C6NR03428D
- Zdobnova T.A., Lebedenko E.N., Deyev S.M. Qquantum dots for molecular diagnostics of tumors. *Acta Naturae*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 29–47. https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-1-29-47
- Ai B., Liu C., Deng Z., Wang J., Han J., Zhao X. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, no. 26, pp. 17349–17355. https://doi.org/10.1039/C7CP02482G
- Saran R., Heuer-Jungemann A., Kanaras A.G., Curry R.J. Giant bandgap renormalization and exciton–phonon scattering in perovskite nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, 2017, vol. 5, no. 17, pp. 1700231. https://doi.org/10.1002/adom.201700231
- Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Grotevent M.J., Kovalenko M.V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Letters*, 2015, vol. 15, no. 8, pp. 5635–5640. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02404

- Mannino G., Deretzis I., Smecca E., La Magna A., Alberti A., Ceratti D., Cahen D. Temperature-dependent optical band gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ single crystals // Journal of Physical Chemistry Letters. 2020. V. 11. N 7. P. 2490–2496. https:// doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00295
- Carabatos-Nédelec C., Oussaïd M., Nitsch K. Raman scattering investigation of cesium plumbochloride, CsPbCl₃, phase transitions // Journal of Raman Spectroscopy. 2003. V. 34. N 5. P. 388–393. https://doi.org/10.1002/jrs.1005

Авторы

Макурин Артем Александрович — студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, https://orcid. org/0000-0001-8101-3134, temkkaa1.8@gmail.com

Колобкова Елена Вячеславовна — доктор химических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, sc 7004361788, https://orcid.org/0000-0002-0134-8434, kolobok106@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 25.05.2022 Одобрена после рецензирования 21.07.2022 Принята к печати 21.09.2022

- Mannino G., Deretzis I., Smecca E., La Magna A., Alberti A., Ceratti D., Cahen D. Temperature-dependent optical band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ single crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, vol. 11, no. 7, pp. 2490–2496. https://doi. org/10.1021/acs.jpclett.0c00295
- Carabatos-Nédelec C., Oussaïd M., Nitsch K. Raman scattering investigation of cesium plumbochloride, CsPbCl₃, phase transitions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003, vol. 34, no. 5, pp. 388–393. https://doi.org/10.1002/jrs.1005

Authors

Artem A. Makurin — Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, https://orcid.org/0000-0001-8101-3134, temkkaa1.8@gmail.com

Elena V. Kolobkova — D. Sc. (Chemistry), Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sc 7004361788, https://orcid.org/0000-0002-0134-8434, kolobok106@rambler.ru

Received 25.05.2022 Approved after reviewing 21.07.2022 Accepted 21.09.2022



Работа доступна по лицензии Creative Commons «Attribution-NonCommercial»