

06

Изменение люминесценции тонких нанокристаллических пленок перовскита CsPbBr_3 в ходе реакции анионного обмена *in situ*

© Д.Г. Гулевич,¹ А.А. Ткач,¹ И.Р. Набиев,^{1,2} В.А. Кривенков,¹ П.С. Самохвалов¹

¹Лаборатория наноинженерии, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (Московский инженерно-физический институт), 115409 Москва, Россия

²Лаборатория по исследованиям в области нанонаук, LRN-EA4682, Университет Реймса, Шампань-Арденны, 51100 Реймс, Франция
e-mail: dayana_gulevich@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2022 г.

Принято к публикации 14 декабря 2022 г.

Полупроводниковые нанокристаллы со структурой перовскита (ПНК) состава CsPbX_3 , где X — галогенид-анион, в настоящее время являются перспективными материалами для применения в широком круге оптоэлектронных устройств. Одной из ключевых задач, решение которой может приблизить применение этих материалов на практике, является разработка методов изготовления стабильных тонких пленок ПНК с возможностью тонкой подстройки их длины волны фотолюминесценции. Ширина запрещенной зоны ПНК CsPbX_3 и, следовательно, положение максимума их фотолюминесценции в наибольшей степени определяется их химическим составом. Варьирование состава ПНК непосредственно во время синтеза или путем постсинтетической обработки в растворе позволяет получать материалы типа $\text{CsPbBr}_{(3-x)}\text{I}_x$ и $\text{CsPbBr}_{(3-y)}\text{Cl}_y$ с фотолюминесценцией во всем видимом диапазоне оптического спектра. Кроме того, такие ПНК смешанного состава обладают более высокой структурной стабильностью по сравнению с ПНК состава CsPbCl_3 и CsPbI_3 . Описанные в литературе ионообменные реакции в растворе обычно протекают спонтанно, и являются контролируемыми лишь в малой степени. В работе предложен метод проведения реакций анионного обмена непосредственно на сформированной тонкой пленке ПНК CsPbBr_3 , помещенных в матрицу сополимера метил- и лаурилметакрилата. Рассмотрены обменные реакции с октадециламмоний иодидом и PbI_2 , в результате которых было достигнуто смещение максимумов фотолюминесценции композитных тонких пленок в длинноволновую область на 130 и 137 nm за 15 и 6 min соответственно. Наконец, в работе продемонстрирована возможность проведения реакции ионного обмена на многослойной структуре, имитирующей реальную структуру светодиода на основе ПНК.

Ключевые слова: неорганические перовскитные нанокристаллы, анионный обмен, тонкие пленки, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54501.240-22

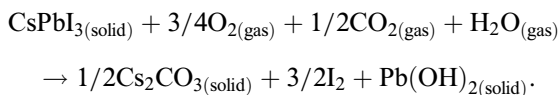
Введение

Неорганические фотолюминесцентные (ФЛ) нанокристаллы, имеющие кристаллическую структуру минерала перовскита состава CsPbX_3 , где X — галогенид-анион, (ПНК) сочетают в себе ряд уникальных характеристик, таких как высокие значения квантового выхода люминесценции (50–90%), интенсивное поглощение света в широкой области УФ и видимого диапазона, относительная простота синтеза, простота диспергирования в различных растворителях и матрицах (полимеров, SiO_2 , TiO_2 и др.) [1–5]. Положение максимума фотолюминесценции ПНК CsPbX_3 можно регулировать практически во всем видимом спектральном диапазоне. Кроме того, ПНК имеют малую величину полной ширины максимума ФЛ на полувысоте (FWHM): порядка 12 nm в синей области спектра в случае CsPbCl_3 , около 20 nm в диапазоне длин волн зеленого света для CsPbBr_3 , и 40–45 nm в красной области спектра для CsPbI_3 [6]. Эти характеристики обуславливают широкую область перспектив

применения материалов данного класса как компонентов солнечных батарей, светодиодов, фотодетекторов, дисплеев и т.д. [7–9]. О чрезвычайном интересе исследователей к данному направлению можно сделать вывод на примере стремительного увеличения эффективности фотоконверсии солнечных элементов на основе CsPbI_3 с 2.9% в 2015 году до 21.0% в 2022 [10–12].

Ширина запрещенной зоны (E_g) ПНК CsPbX_3 зависит от положения края зоны проводимости, образованной перекрыванием *bs*- и *br*-орбиталей атомов Pb, и края валентной зоны, состоящей из *p*-орбиталей атомов галогенов. Таким образом, спектральное положение максимума ФЛ ПНК прямо зависит от химического состава нанокристаллов. Так, для CsPbCl_3 , CsPbBr_3 и CsPbI_3 величины E_g составляют 3.0, 2.36 и 1.74 eV соответственно [13,14]. ПНК на основе иодидов цезия-свинца являются наиболее перспективными в плане применения в солнечных батареях [15], однако вместе с этим они наименее термодинамически стабильны в ряду составов CsPbX_3 [16]. Кроме того, этот тип ПНК более склонен

к деградации под действием света, кислорода и влаги воздуха [13,17–19]. Один из возможных вариантов разложения ПНК CsPbI₃ на воздухе может происходить согласно реакции [16]:



Помимо описанных выше химических превращений, уже при комнатной температуре может происходить и фазовый переход ПНК CsPbI₃ из α -фазы черного цвета в неперовскитную δ -фазу желтого цвета [20]. Таким образом, низкая стабильность является серьезным препятствием для успешного внедрения ПНК данного состава в оптоэлектронные приборы и их коммерциализации. Наибольшей стабильностью структурных и оптических свойств характеризуются нанокристаллы состава CsPbBr₃, что объясняется более высокой прочностью связи Pb–Br по сравнению с Pb–I, а также более высоким для этого состава значением фактора соответствия Гольдшмидта (t), выражаемого формулой (1) [13]:

$$t = \frac{r_{\text{Cs}} + r_{\text{Pb}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Pb}} + r_{\text{X}})}, \quad (1)$$

где r_{Cs} , r_{Pb} , r_{X} — ионные радиусы цезия, свинца и соответствующего галогена. Чем ближе значение t к единице, тем выше устойчивость структуры перовскитных нанокристаллов. Для ПНК CsPbX₃ данная величина находится в диапазоне 0.7–0.9 [21].

Одним из способов повышения стабильности ПНК CsPbI₃ и CsPbCl₃ при сохранении требуемых оптических и структурных свойств является синтез ПНК смешанного состава с частичным замещением бромид-ионов на требуемый галоген. Это становится возможным благодаря низкой внутренней энергии кристаллической решетки и высокой концентрации вакансий, что приводит к лабильности структуры, проявляющейся в высокой подвижности галогенид-ионов. В литературе показаны успешные примеры получения перовскитных нанокристаллов состава CsPbBr_(3-x)I_x и CsPbBr_(3-y)Cl_y с максимумами ФЛ в диапазоне от 410 до 700 nm при проведении реакций ионного обмена с различными галогенидами как в растворах, так и посредством твердофазных реакций. [1,21,22]. Кроме этого, возможен и перекрестный анионный обмен между ПНК разного состава в отсутствие стороннего источника галогенидов [23]. В этом случае процесс анионного обмена в растворе происходит спонтанно и до тех пор, пока не будет достигнуто композиционное равновесие в составах всех присутствующих отдельных нанокристаллов. Подобные реакции протекают при комнатной температуре, однако значительно осложняются низкой растворимостью большинства применяемых для этой цели источников галогенов в органических растворителях.

Ключевым технологическим этапом при создании оптоэлектронных устройств на основе ПНК является формирование тонких пленок (ТП). При этом в

случае смешанно-галогенных материалов, полученных анионным обменом в растворе, при изготовлении ТП, исследователи сталкиваются с рядом сложностей. Так, зачастую при осаждении ПНК с целью их выделения из реакционной смеси после ионного обмена, концентрировании и формировании самой пленки происходит значительное падение интенсивности фотолюминесценции материала. В настоящей работе предложен подход к получению смешанно-галогенных ПНК при проведении реакции анионного обмена непосредственно на предварительно сформированной тонкой пленке нанокристаллов CsPbBr₃, стабилизированных в матрице поли(лаурил-метилметакрилата) (п(ММА-ЛМА)).

1. Экспериментальная часть

1.1. Синтез перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃

Перовскитные нанокристаллы CsPbBr₃ были получены инъекционным методом коллоидного синтеза с использованием PbBr₂ (99.999%, Aldrich) и олеата цезия в качестве прекурсоров в мольном отношении Cs:Pb, равным 1:3.8 [1]. Олеат цезия получали по реакции Cs₂CO₃ (99.9%, Aldrich) и олеиновой кислоты (98%, Aldrich) в 1-октадецене (90%, Sigma-Aldrich). Температура инъекции олеата цезия в интенсивно перемешиваемый раствор олеата свинца в октадецене составляла 180°C. Выделение ПНК из реакционной смеси и очистку их от избытка органических лигандов проводили их осаждением с помощью метилацетата (98%, Aldrich), с последующим центрифугированием при 12 000 rpm в течение 10 min, и перерастворения в *n*-октане при обработке в ультразвуковой ванне. Квантовый выход люминесценции полученного образца ПНК измеряли относительно красителя флуоресцеина согласно методу, описанному в работе [24].

1.2. Синтез сополимера п(ММА-ЛМА)

Синтез сополимера лаурилметакрилата и метилметакрилата в мольном соотношении 1:2 осуществляли методом радикальной полимеризации в растворе [25]. Мономер метилметакрилат (99%, Aldrich) был предварительно очищен от стабилизатора методом перегонки под вакуумом, мономер лаурилметакрилат (96%, Aldrich) был использован без дополнительной очистки. В качестве термического инициатора полимеризации использовали 1, 1'-азо(бисциклогексан карбонилрил) (98%, Aldrich). Полимеризацию в растворе проводили при температуре 95°C в толуоле, в потоке аргона. Общая концентрация мономеров составляла 40% от массы раствора, мольная доля инициатора составляла 0.5% относительно мономеров. Реакцию проводили в течение 8 h, после чего раствор полимера переносили в избыток метанола, отделяли супернатант, содержащий

остатки мономеров, от коагулированного полимера, затем последний высушивали на воздухе при температуре 100°C в течение 2 h. Полученный полимер растворяли в заданной концентрации н-октане или толуоле.

1.3. Изготовление тонких пленок CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА)

Тонкие пленки CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) наносили на боросиликатные стекла размером 2.5 × 2.5 cm. Предварительно стеклянные подложки очищали путем последовательной обработки их в смеси концентрированной серной кислоты и дихромата калия в течение 15–20 min, и в смеси концентрированных азотной HNO₃ и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1:3 по объему, в течение 30–40 min. Далее очищенные стеклянные подложки промывали деионизованной водой, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 100–110°C в течение 2 h.

Для стабилизации ПНК и защиты их от воздействий окружающей среды (влаги, воздуха и света) был реализован подход нанесения тонких пленок из раствора CsPbBr₃ и сополимера п(ММА-ЛМА) в октане. Массовая доля сополимера в полученных образцах по отношению к ПНК CsPbBr₃ составляла 25%.

ТП изготавливали методом вращающейся подложки (спин-коатинга) на установке Spin-Coater KW-4A (Chemat). Подложки устанавливали на вакуумный держатель и наносили на них 100 μl исследуемого раствора. Пленки формировали при скорости вращения 2000 rpm в течение 1 min, после чего их отжигали на плитке Ret Basic (IKA) при 70°C в течение 30 min для удаления избытка растворителя и релаксации механических напряжений в пленке.

Изготовление многослойных структур, имитирующих строение светодиодов на основе ПНК, проводили по следующей методике. Стеклянные подложки со слоем оксида индия-олова (ITO) предварительно очищали путем обработки в ультразвуковой ванне в различных растворителях (изопропанол, деионизованная вода), а затем подвергали обработке в кислородной плазме. Далее на подложки наносили инжектирующий дырки слой PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат) методом спин-коатинга при 2000 rpm, с последующим отжигом при 110°C в течение 10 min. Толщина пленки PEDOT:PSS составляла 30–35 nm (толщины пленок определяли при помощи микроинтерферометра МИИ-4). Подложки, покрытые слоем PEDOT:PSS, переносили в перчаточный бокс с атмосферой аргона (O₂ < 1 ppm, H₂O < 1 ppm). Далее на подложки наносили дырочные транспортные слои poly-TPD (поли(N,N'-бис-4-бутилфенил-N,N'-бисфенил)бензидин, из раствора в хлорбензоле, 8 μg/μl) и PVK (поли(винилкарбазол), из раствора в о-ксилоле, 1.5 μg/μl) методом спин-коатинга при 2000 rpm. Слои poly-TPD (30 nm) и PVK (5 nm) отжигали при 100°C в течение 10 min перед нанесением последнего светоизлучающего слоя на основе ПНК.

Пленки ПНК в чистом виде или в составе полимерного композита с различным содержанием п(ММА-ЛМА) наносили методом спин-коатинга, варьируя параметры процесса и состав растворов, после чего изготовленные структуры отжигали при 100°C в течение 10 min.

1.4. Изготовление прекурсоров галогенидов для ионного обмена

В качестве источников иодид-ионов в настоящей работе были использованы насыщенные растворы PbI₂ (99.999%, Aldrich) и октадециламмоний иодида (ОДА-I). Последний был получен в реакции между октадециламином (99%, Aldrich) и HI (57% водный раствор, Aldrich) при перемешивании на магнитной мешалке в этаноле в течение 2 h [22].

Перед проведением экспериментов по ионному обмену был осуществлен выбор наиболее подходящего растворителя для проведения реакции анионного обмена. Для этого подложки со сформированными ТП CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) погружали в растворители с разной полярностью, среди которых были тетрагидрофуран, этилацетат, ацетонитрил, этанол, хлорбензол и метилацетат, с последующим визуальным контролем изменения яркости и целостности пленок. В результате проведенных экспериментов в качестве растворителя для проведения ионного обмена *in situ* был выбран этилацетат (рис. 1).

Растворы ОДА-I и PbI₂ одинаковой молярности по галогену получали растворением расчетных количеств солей в этилацетате при воздействии ультразвука в течение 50 min.

Реакции ионного обмена проводили путем добавления капель растворов ОДА-I и PbI₂ в кристаллизаторы, куда предварительно помещали ТП CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) и 2 μl чистого этилацетата. Эксперименты проводили при комнатной температуре; во время ионного обмена производили регистрацию спектров фотолюминесценции *in situ* с использованием оптоволоконного зонда, подключенного к спектрофлуориметру CaryEclipse (Agilent). Аналогичные эксперименты были проведены и с пленками CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА), нанесенными подложки, имитирующие реальную структуру светодиода (ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK).

2. Результаты и обсуждение

Изготовленные перовскитные нанокристаллы CsPbBr₃ характеризуются достаточно высоким значением квантового выхода ФЛ, равным 67%, и умеренной степенью монодисперсности ансамбля по размеру, о чем свидетельствует малая ширина максимума люминесценции на полувысоте (18.4–20.2 nm) для всех изготовленных образцов ПНК. Первые эксперименты по частичному замещению иодом бромид-ионов ПНК CsPbBr₃ были проведены в растворе. Для этого в раствор, содержащий

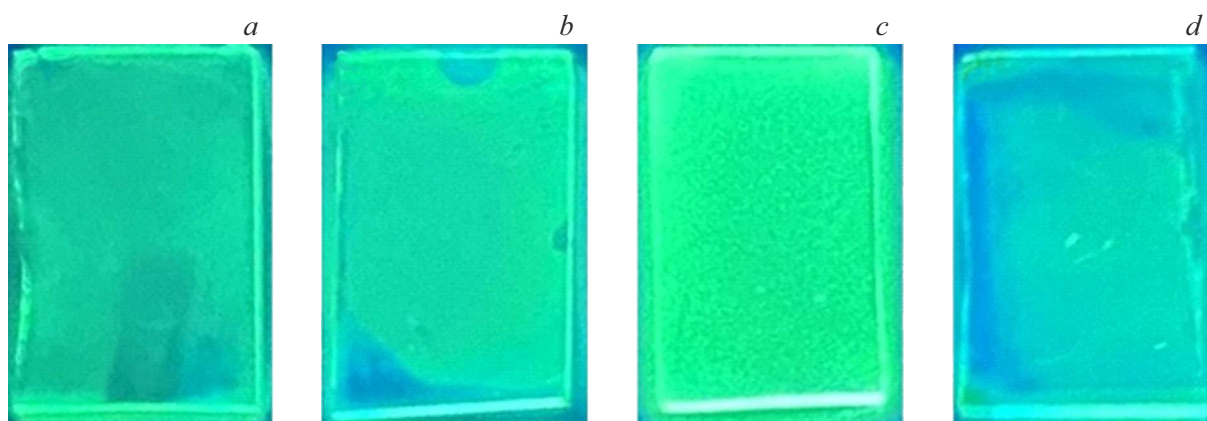


Рис. 1. Тонкие пленки $\text{CsPbBr}_3/\text{п(ММА-ЛМА)}$ после обработки растворителями: тетрагидрофурана (a), ацетонитрила (b), этилацетата (c) и этанола (d).

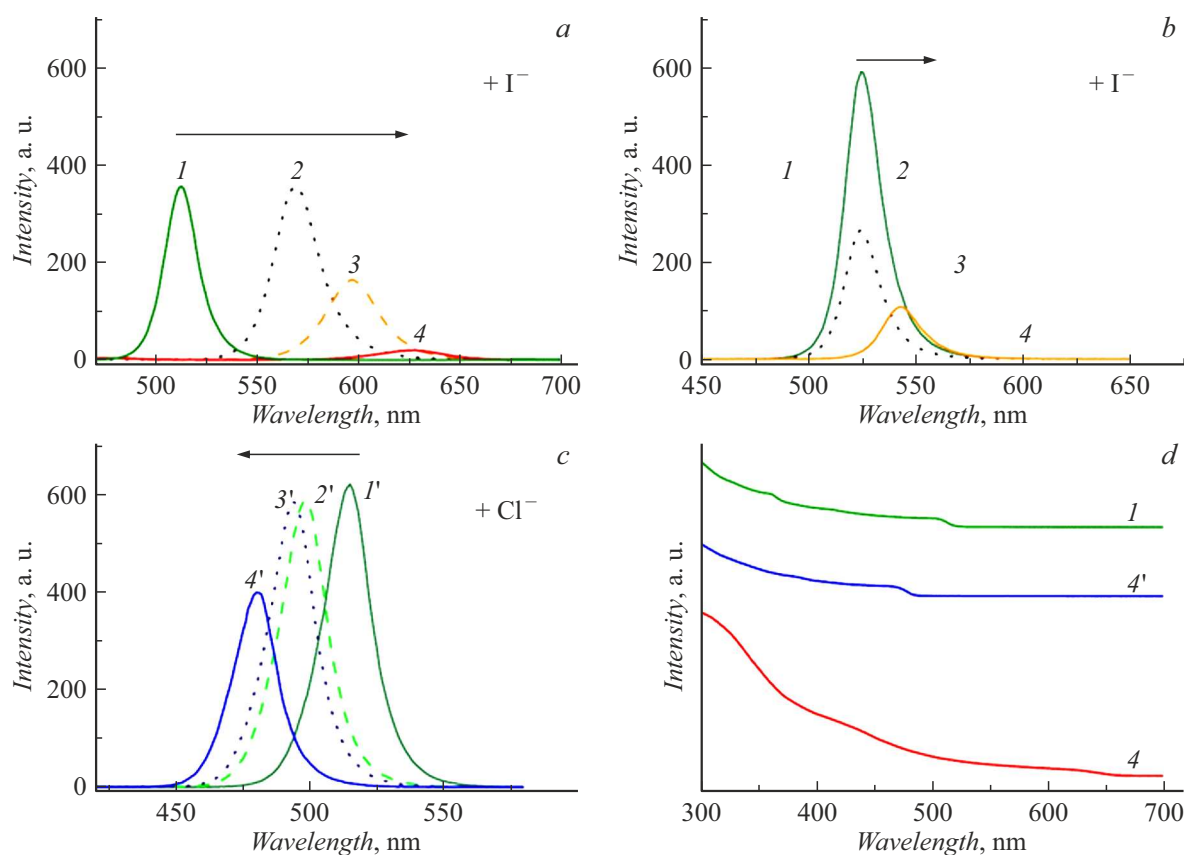


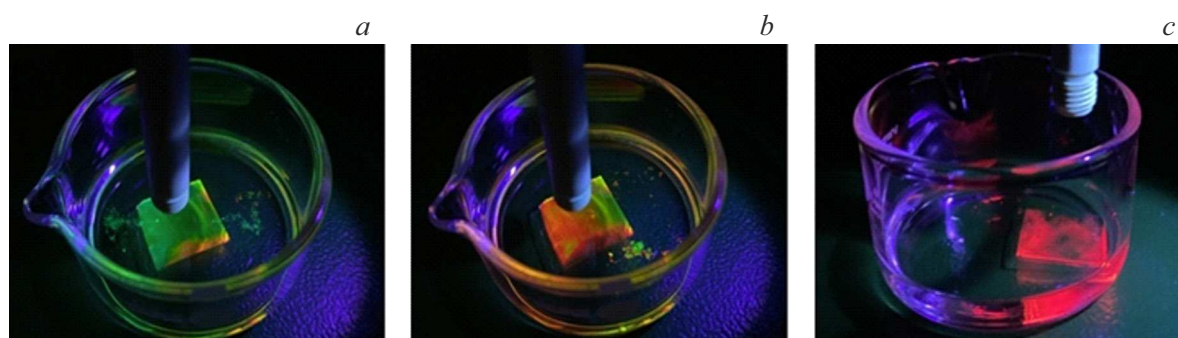
Рис. 2. Динамика изменения положения максимума спектра фотолюминесценции при проведении реакции анионного обмена в растворе между ПНК CsPbBr_3 и ОДА-И (a), PbI_2 (b), PbCl_2 (c); спектры поглощения ПНК CsPbBr_3 (1), $\text{CsPbBr}_{(3-x)}\text{I}_x$ (4) и $\text{CsPbBr}_{(3-y)}\text{Cl}_y$ (4') (d). Цифрами обозначены составы ПНК с разной степенью замещения бромид-ионов, аликвоты которых отобраны в промежутки времени протекания реакции, указанные в табл. 1.

известное количество нанокристаллов, добавляли рассчитанные количества ОДА-И, а также иодида и хлорида свинца, и интенсивно перемешивали его при комнатной температуре. Для контроля глубины протекания реакции в разные промежутки времени из раствора отбирали аликвоты по $20\ \mu\text{l}$ (рис. 2) и исследовали их спектраль-

ные характеристики. Динамика изменения оптических свойств ПНК во время ионного обмена в растворе (максимумы в спектрах люминесценции, полная ширина пика фотолюминесценции на полувысоте) представлена в табл. 1. В результате проведенного эксперимента было установлено, что в случае реакции с ОДА-И сдвиг

Таблица 1. Динамика изменения оптических свойств смешангалогенных ПНК, получаемых реакцией анионного обмена в растворе между и ОДА-І в случае $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ и PbCl_2 в случае $\text{CsPbBr}_{3-y}\text{Cl}_y$

| Образец | CsPbBr_3 (I) | Анионный обмен с ОДА-І | | | Анионный обмен с PbCl_2 | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|------|------|----------------------------------|------|------|
| | | 2 | 3 | 4 | 2' | 3' | 4' |
| λ_{max} , nm | 513 | 569 | 597 | 628 | 498 | 494 | 481 |
| FWHM, nm | 20.2 | 26.0 | 30.4 | 38.5 | 20.5 | 20.2 | 19.7 |
| t, min | 0 | 7 | 13 | 17 | 120 | 150 | 180 |

**Рис. 3.** Исходная тонкая пленка $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ (a), протекание реакции анионного обмена с ОДА-І (b) и PbI_2 (c).**Таблица 2.** Динамика изменения оптических свойств тонких пленок $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ при проведении реакции анионного обмена с PbI_2 *in situ*

| ПНК | CsPbBr_3 (I) | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------|-----------------------|------|------|------|
| λ_{max} , nm | 513 | 517 | 625 | 650 |
| FWHM, nm | 18.9 | 24.6 | 68.4 | 43.4 |
| t, min | 0 | 2 | 4 | 6 |

Таблица 3. Динамика изменения оптических свойств тонких пленок $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ при проведении реакции анионного обмена с ОДА-І *in situ*

| ПНК | CsPbBr_3 (I') | 2' | 3' | 4' | 5' | 6' |
|-----------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|
| λ_{max} , nm | 513 | 523 | 587 | 613 | 619 | 643 |
| FWHM, nm | 18.4 | 34.5 | 51.5 | 49.2 | 39.6 | 38.5 |
| t, min | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 15 |

положения максимума эмиссии ПНК CsPbBr_3 в длинноволновую область спектра составил 115 nm за 17 min (рис. 2, a, табл. 1). Однако при этом произошло значительное снижение интенсивности фотолюминесценции образца до значения, сравнимого с величиной ПНК CsPbI_3 , синтезированных классическим прямым способом. Реакция с иодидом свинца протекает значительно медленнее. Так, за 48 h смещение λ_{max} ФЛ в красную

Таблица 4. Динамика изменения оптических свойств многослойных структур $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ на подложке ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK при проведении реакции анионного обмена с ОДА-І *in situ*

| ПНК | CsPbBr_3 (I) | 2 | 3 |
|-----------------------------|-----------------------|------|------|
| λ_{max} , nm | 513 | 548 | 603 |
| FWHM, nm | 21.2 | 42.5 | 53.6 |
| t, s | 0 | 30 | 60 |

область произошло только на 30 nm (рис. 2, b). Это может быть объяснено более низкой, по сравнению с октадециламмоний иодидом, растворимостью PbI_2 в органических растворителях. Реакция анионного обмена с хлоридом свинца привела к смещению положения максимума фотолюминесценции в коротковолновую область на 32 nm за 3 h (рис. 2, c, табл. 1). Квантовый выход ФЛ ПНК при этом снизился до 37%. Образование ПНК составов $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ и $\text{CsPbBr}_{3-y}\text{Cl}_y$ сопровождается также изменением величин полной ширины максимумов фотолюминесценции на полувысоте (табл. 1).

Реакция анионного обмена, проводимая путем прикапывания растворов ОДА-І и иодида свинца в этилацетате непосредственно на сформированную тонкую пленку $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ (рис. 3) протекает значительно быстрее (табл. 2, 3). Так, при обработке ТП $\text{CsPbBr}_3/\text{п}(\text{ММА-ЛМА})$ раствором PbI_2 смещение λ_{max} в красную область на 137 nm произошло всего за 6 min

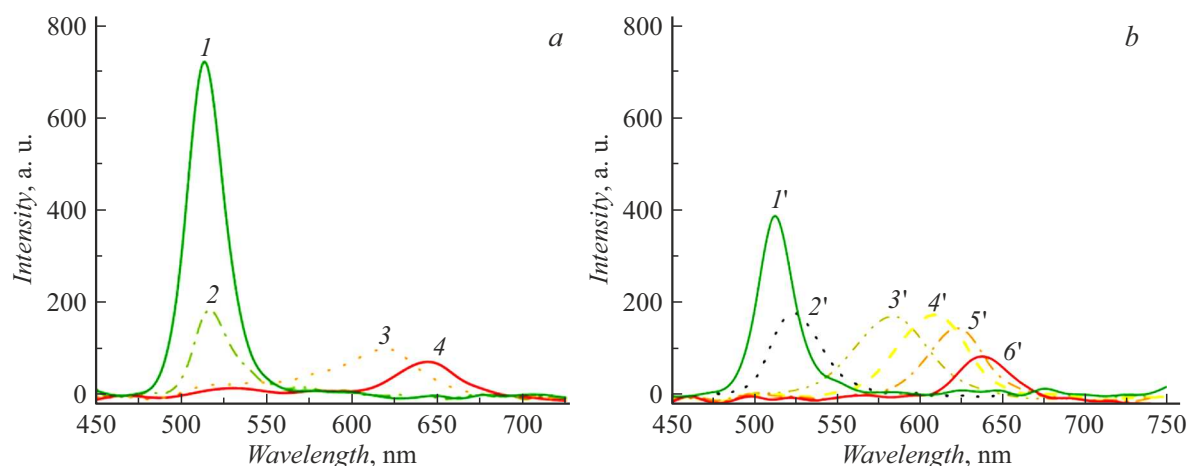


Рис. 4. Динамика изменения положения максимума спектра фотолюминесценции при проведении реакции анионного обмена на тонких пленках CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) с PbI₂ (a) и ОДА-И (b). Цифрами обозначены спектры в разные моменты времени протекания реакции, отвечающие составам ПНК с разной степенью замещения бромид-ионов.

(табл. 2, рис. 4, a), однако интегральная интенсивность ФЛ снизилась в 9.7 раза. При проведении реакции с ОДА-И смещение максимума спектра ФЛ составило 130 nm за 15 min (табл. 3, рис. 4, b), а снижение интенсивности эмиссии произошло в существенно меньшей степени — в 4.6 раза. При этом, оценив степень симметрии максимумов фотолюминесценции, можно сделать предположение о более быстром установлении равновесия реакции анионного обмена $I^- \leftrightarrow Br^-$ при реакции с ОДА-И.

В спектрах фотолюминесценции промежуточных состояний и продуктов реакции ионного обмена ТП CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) с PbI₂ (3 и 4 на рис. 4, a) и ОДА-И (3'–6' на рис. 4, b) выделяются дополнительные пики очень низкой интенсивности. Появление таких дополнительных пиков может быть объяснено присутствием в процессе анионного обмена двух стадий реакции: диффузии иодид-ионов в растворе до поверхности ПНК и их диффузии уже в твердой фазе нанокристаллов перовскитов [26]. По-видимому, это приводит к локальным различиям в степени замещения бромид-ионов в перовскитных нанокристаллах и внешне отражается на форме спектральной линии.

По результатам первичных исследований для проведения экспериментов с пленками CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА), нанесенными на многослойную подложку, имитирующую структуру светодиода (ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK), в качестве источника иодид-ионов для реакции анионного замещения был выбран ОДА-И. Результаты эксперимента приведены на рис. 5 и в табл. 4. Предложенный метод манипулирования спектральными характеристиками светоизлучающего слоя на основе ПНК оказался в высокой степени эффективным: за 1 min смещение максимума ФЛ в красную область спектра составило 90 nm при сохранении высокой интенсивности эмиссии.

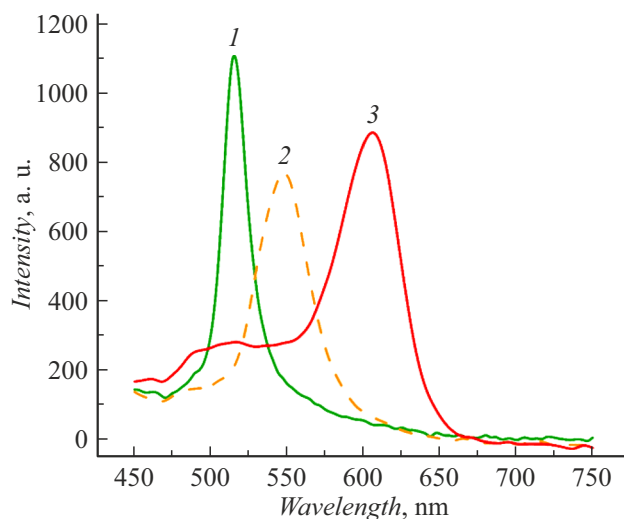


Рис. 5. Изменение спектров фотолюминесценции многослойных структур CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) на подложке ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK в результате протекания анионного обмена с ОДА-И спустя 0 (1), 30 (2) и 60 (3) с.

Суммируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что проведение реакции анионного обмена возможно непосредственно на сформированных тонких пленках ПНК CsPbBr₃, что значительно упрощает перестройку величины запрещенной зоны и спектральной области фотолюминесценции данного класса наноматериалов. Разработанный подход позволяет эффективно проводить контролируемое изменение люминесцентных свойств ТП ПНК в широком диапазоне видимого спектра и в перспективе может решить проблему сохранения стабильности их структурных и оптических свойств, что является одной из ключевых проблем дальнейшей интеграции ПНК в оптоэлектронные устройства. Показанный в настоящей работе успешный пример проведения реак-

ции анионного обмена на ТП ПНК, нанесенной на реальную многослойную структуру светодиода, открывает перспективу оптимизации всего процесса изготовления оптоэлектронных устройств с заданными оптическими характеристиками.

Заключение

В результате проведенного исследования показана возможность и перспективность применения метода изменения спектральных характеристик тонких пленок перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃, стабилизированных в полимерной матрице п(ММА-ЛМА), путем проведения реакции анионного обмена *in situ* при комнатной температуре. Данный подход обладает рядом преимуществ по сравнению с изготовлением смешанно-галогенных ПНК анионным обменом в растворе, среди которых значительно более высокая скорость реакции при малом падении интенсивности фотolumинесценции, а также отсутствие в процессе изготовления тонких пленок стадий выделения ПНК CsPbBr_(3-x)I_x из реакционной среды и их концентрирования. Результатом работы стала демонстрация возможности перестройки спектра фотolumинесценции тонких композитных пленок CsPbBr₃/п(ММА-ЛМА) с использованием растворов ODA-I и PbI₂ в этилацетате в качестве источников иодид-ионов. Наилучшее качество тонких пленок было достигнуто в первом случае, при этом смещение спектра ФЛ в красную область в результате ионного обмена составило 130 nm за 15 min. Полученные результаты позволили продемонстрировать возможность проведения ионного обмена напрямую в многослойных структурах, имитирующих реальный светодиод. Разработанные методики могут стать основой для последующих работ, направленных на контролируемое смещение спектра фотolumинесценции тонких пленок ПНК в синюю область спектра, и соответственно получения материалов потенциально перспективных для разработки энергосберегающих светодиодов с белым спектром излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 18-19-00588-П. Часть работы, связанная с изготовлением и характеристикой перовскитных нанокристаллов, выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 18-72-10143-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Protesescu, S. Yakunin, M. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R. Yang, A. Walsh, M. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15** (6), 3692 (2015). DOI: 10.1021/nl5048779
- [2] G. Li, Z.-K. Tan, D. Di, M.L. Lai, L. Jiang, J.H.-W. Lim, R.H. Friend, N.C. Greenham. *Nano Lett.*, **15** (4), 2640 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00235
- [3] Q. Zhong, M. Cao, H. Hu, D. Yang, M. Chen, P. Li, L. Wu, Q. Zhang. *ACS Nano*, **12** (8), 8579 (2018). DOI: 10.1021/acs.nano.8b04209
- [4] Z.-J. Li, E.J. Hofman, J. Li, A.H. Davis, C. Tung, L.Z. Wu, W. Zheng. *Adv. Funct. Mater.*, **28** (1), 1704288 (2017). DOI: 10.1002/adfm.201704288
- [5] Y. Cai, L. Wang, T. Zhou, P. Zheng, Y. Li, R. Xie. *Nanoscale*, **10** (45), 21441 (2018). DOI: 10.1039/C8NR06607H
- [6] M.V. Kovalenko, L. Protesescu, M.I. Bondarchuk. *Science*, **358** (6364), 745 (2017). DOI: 10.1126/science.aam7093
- [7] S.D. Stranks, H.J. Snaith. *Nat. Nanotechnol.*, **10** (5), 391 (2015). DOI: 10.1038/nnano.2015.90
- [8] L. Su, Z.X. Zhao, H.Y. Li, J. Yuan, Z.L. Wang, G.Z. Cao, G. Zhu. *ACS Nano*, **9** (11), 11310 (2015). DOI: 10.1021/acs.nano.5b04995
- [9] J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, N.-G. Park. *Chem. Rev.*, **120** (15), 7867 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00107
- [10] G.E. Eperon, G.M. Paternó, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli, H.J. Snaith. *J. Mater. Chem. A*, **3** (39), 19688 (2015). DOI: 10.1039/C5TA06398A
- [11] Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (39), 12345 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b07927
- [12] S. Tan, B. Yu, Y. Cui, F. Meng, C. Huang, Y. Li, Z. Chen, H. Wu, J. Shi, Y. Luo, D. Li, Q. Meng. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202201300 (2022). DOI: 10.1002/anie.202201300
- [13] N.A.N. Ouedraogo, Y. Chen, Y.Y. Xiao, Q. Meng, C.B. Han, H. Yan, Y. Zhang. *Nano Energy*, **67**, 104249 (2019). DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104249
- [14] Y. Su, X. Chen, W. Ji, Q. Zeng, Z. Ren, Z. Su, L. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (38), 33020 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b10612
- [15] A. Ho-Baillie, M. Zhang, C.F.J. Lau, F.-J. Ma, S. Huang. *Joule*, **3** (4), 938 (2019). DOI: 10.1016/j.joule.2019.02.002
- [16] D.S. Tsvetkov, M.O. Mazurin, V.V. Sereda, I.L. Ivanov, D.A. Malyshev, A.Yu. Zuev. *J. Phys. Chem. C*, **124** (7), 4252 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11494
- [17] G. Yuan, C. Ritchie, M. Ritter, S. Murphy, D.E. Gómez, P. Mulvaney. *J. Phys. Chem. C*, **122** (25), 13407 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11168
- [18] Y. Huang, W. Luan, M. Liu, L. Turyanska. *J. Mater. Chem. C*, **8** (7), 2381 (2020). DOI: 10.1039/C9TC06566K
- [19] S. Kundu, T.L. Kelly. *EcoMat*, **2** (2), e12025 (2020). DOI: 10.1002/eom2.12025
- [20] Y. Hu, F. Bai, X. Liu, Q. Ji, X. Miao, T. Qiu, S. Zhang. *ACS Energy Lett.*, **2** (10), 2219 (2017). DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00508
- [21] C. Guhrenz, A. Benad, C. Ziegler, D. Haubold, N. Gaponik, A. Eychmüller. *Chem. Mater.*, **28** (24), 9033 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03980
- [22] Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (32), 10276 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b05602
- [23] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, M.J. Grotevent, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15** (8), 5635 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02404

- [24] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychemüller, U. Resch-Genger. *Anal. Chem.*, **81** (15), 6285 (2009). DOI: 10.1021/ac900308v
- [25] S. Damoun, R. Papin, G. Ripault, M. Rousseau, J.C. Rabadeux, D. Durand. *J. Raman Spectrosc.*, **23** (7), 385 (1992). DOI: 10.1002/jrs.1250230704
- [26] Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников. *ФТП*, **10** (51), 1387 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45018.8575 [L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. *Semiconductors*, **51** (10), 1337 (2017). DOI: 10.1134/S106378261710013X]