

## Синтез и легирование органо-неорганических наноструктур перовскита $\text{FAPbBr}_3$ при комнатной температуре

© Д.А. Татаринов<sup>1</sup>, А.В. Баранов<sup>1</sup>, А.Н. Цыпкин<sup>2</sup>, А.П. Литвин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Научно-образовательный центр фотоники и оптоинформатики, Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Факультет материаловедения и инженерии, Цзилиньский университет, 130012 Чанчунь, Китай

e-mail: tatarinov@itmo.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

В окончательной редакции 15.04.2024 г.

Принята к публикации 15.04.2024 г.

Синтез наноструктур перовскита при комнатной температуре посредством переосаждения в присутствии лигандов позволяет точно контролировать их форму и размеры, а легирование определенными ионами позволяет получить дополнительные полосы фотолюминесценции, открывая возможности для настройки их оптических свойств. Представлены методы синтеза органо-неорганических наноструктур перовскита с различной морфологией при комнатной температуре. Путем подбора типа и соотношения лигандов синтезированы нанокристаллы и нанопластины перовскита с химической формулой  $\text{FAPbBr}_3$ . Обработка предварительно синтезированных нанокристаллов перовскита прекурсором  $\text{MnCl}_2$  при комнатной температуре позволила получить нанокристаллы  $\text{Mn}^{2+}:\text{FAPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  с излучением в двух различных спектральных диапазонах.

**Ключевые слова:** нанокристаллы перовскита, нанопластины перовскита, легирование, дихлорид марганца, фотолюминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2024.04.58225.6179-24

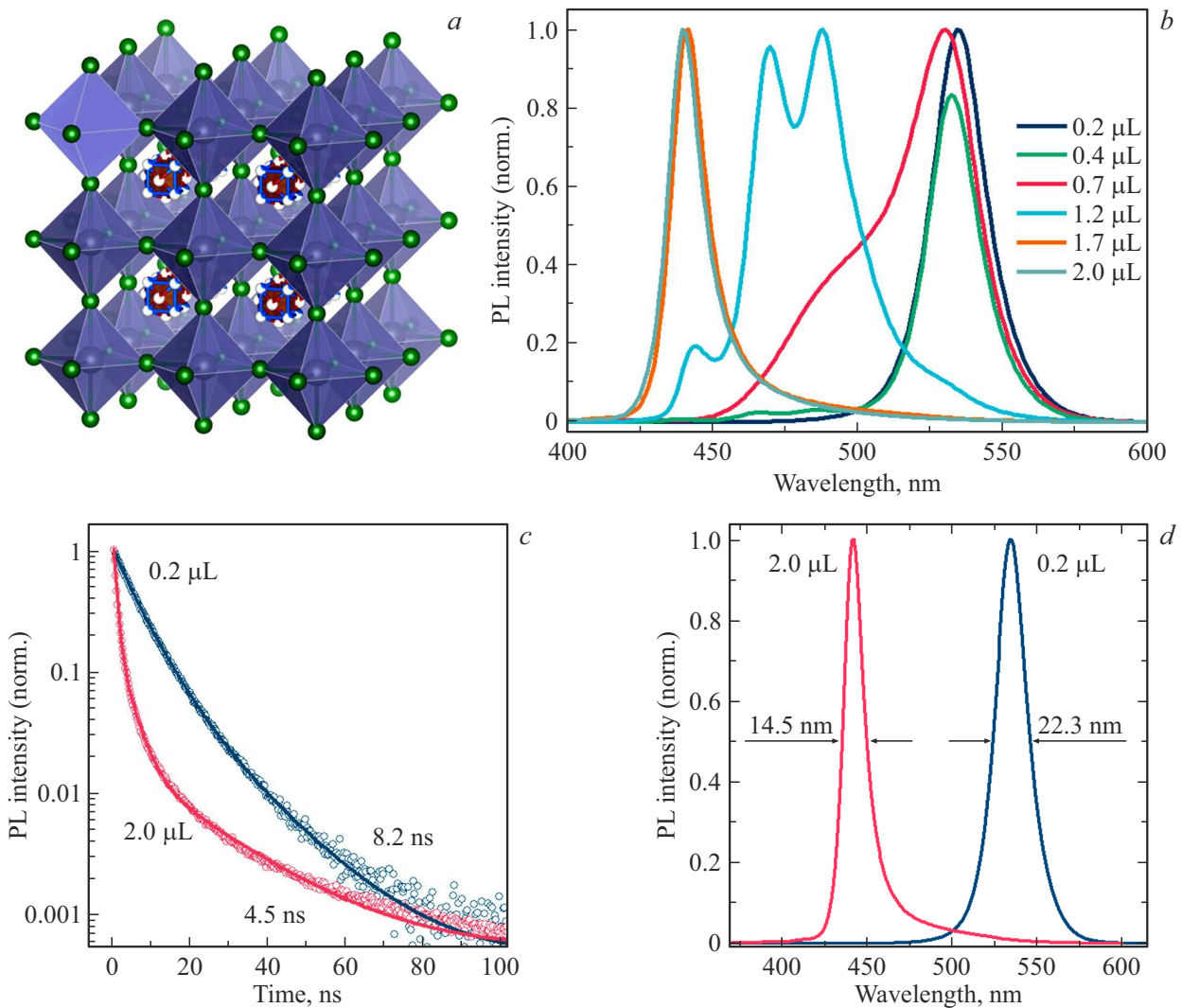
### 1. Введение

В последнее десятилетие разработка и исследование наноструктур перовскита галогенидов свинца с различной морфологией активно исследуется для использования в устройствах, требующих эффективных и перестраиваемых источников излучения [1,2]. Нанокристаллы (НК) перовскита характеризуются высокими значениями сечения поглощения света, включая многофотонное, большой величиной квантового выхода фотолюминесценции (КВ ФЛ), а также высокой стабильностью оптических свойств и устойчивостью к дефектам [3–5]. Синтез наноструктур перовскита с различной морфологией, например, в виде нанопластин (НП), позволяет получить более узкие полосы излучения и повышенную энергию связи экситона по сравнению с НК за счет эффекта квантового конфайнмента, что, в свою очередь, может быть применено для создания эффективных светодиодов и лазеров [6–8].

Органо-неорганические НК и НП со структурой перовскита, представленной на рис. 1,а, и химической формулой  $\text{FAPbX}_3$  (FA — формамидиний, X = Cl, Br, I) представляют большой интерес, поскольку могут быть синтезированы при комнатной температуре методом переосаждения в присутствии лигандов — LARP (ligand-assisted reprecipitation) [9,10]. В данном методе используется раствор прекурсоров и лигандов в подходящем

полярном растворителе, который затем вводится в неполярный антирастворитель при интенсивном перемешивании в условиях комнатной температуры. Изменение состава и пропорций используемых лигандов позволяет точно и эффективно контролировать морфологию синтезируемых наноструктур перовскита для получения НК или НП [3].

Помимо изменения морфологии и химического состава, легирование рассматривается во многих исследовательских работах как многообещающая стратегия создания оптоэлектронных наноматериалов на основе наноструктур перовскита с заданными оптическими свойствами [8,11]. Легирование наноструктур перовскита некоторыми типами ионов сопровождается появлением дополнительных полос ФЛ. Например, легирование ионами марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) позволяет получить дополнительную полосу ФЛ в красной области спектра [12–14]. Другим важным примером является легирование лантаноидами, в частности ионами иттербия ( $\text{Yb}^{3+}$ ), которое приводит к появлению дополнительной полосы ФЛ в ближней инфракрасной области спектра [15,16]. Процесс получения легированных наноструктур перовскита, как правило, требует проведения синтеза при высоких температурах, что значительно затрудняет контроль морфологии наноструктур перовскита. Однако это ограничение можно преодолеть, применив метод постсинтетического легирования для предварительно



**Рис. 1.** (a) Кристаллическая структура типа перовскит химического состава  $\text{FAPbBr}_3$ . Спектры (b, d) и кривые затухания (c) ФЛ для НК и НП  $\text{FAPbBr}_3$ , полученных при различном количестве OIAm.

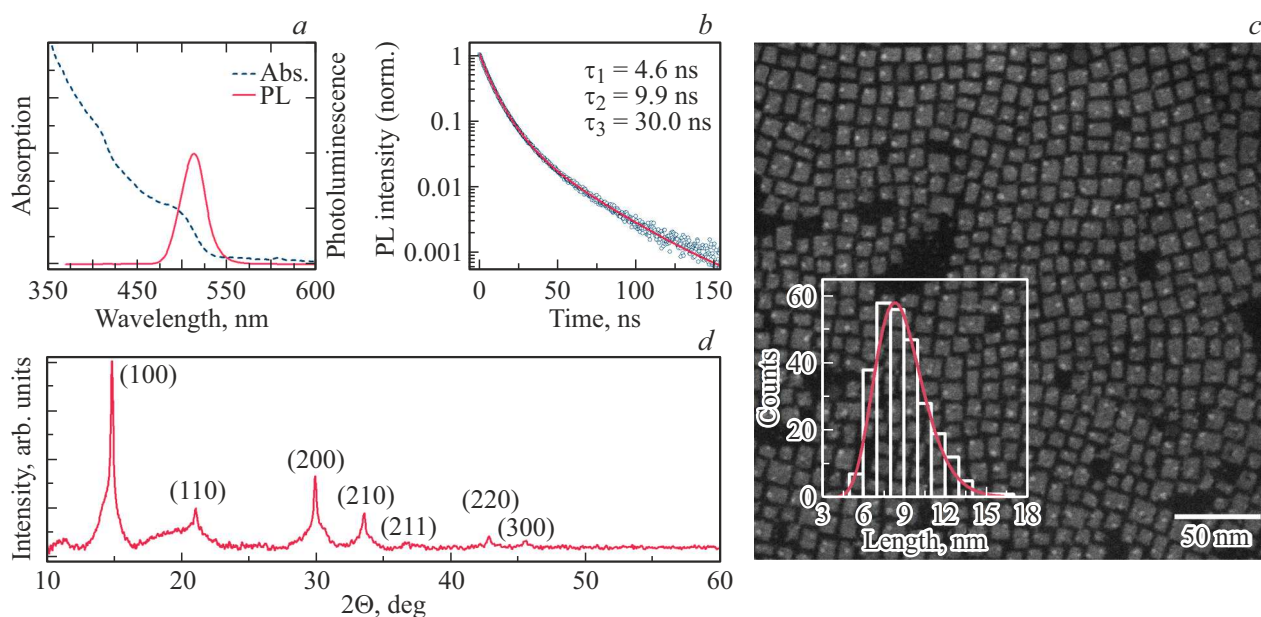
синтезированных наноструктур с различной морфологией [10,17]. Такой подход показал высокую адаптируемость и универсальность для получения легированных НК и НП перовскита с заданными оптическими свойствами [18].

В настоящей работе предложены методы синтеза органо-неорганических наноструктур перовскита с различной морфологией и разработан протокол их легирования ионами марганца при комнатной температуре с помощью анион-катионного обмена. Путем изменения типа и соотношения лигандов были получены НК и НП перовскита с химическим составом  $\text{FAPbBr}_3$ . Кроме того, путем использования прекурсора  $\text{MnCl}_2$  с предварительно синтезированными НК перовскита при комнатной температуре были получены  $\text{Mn}^{2+}$ -легированные НК  $\text{FAPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  с дополнительной полосой излучения, расположенной на длине волны  $\sim 600$  nm.

## 2. Материалы и методы исследования

Органо-неорганические НК и НП со структурой перовскита химического состава  $\text{FAPbBr}_3$  были получены методом переосаждения в присутствии лигандов (LARP). Для этого были подготовлены растворы прекурсоров: 0.1 mM  $\text{PbBr}_2$  и 0.1 mM  $\text{FABr}$  в диметилформамиде (ДМФ). После их тщательного растворения смешивалось по 25  $\mu\text{L}$  соответствующих прекурсоров, добавлялось различное количество олеиламина (Oleylamine, OIAm) и полученный раствор быстро вкапывался в 2 mL толуола, содержащего 40  $\mu\text{L}$  олеиновой кислоты (oleic acid, OA) при интенсивном перемешивании. Количество добавляемого OIAm варьировалось в количестве 0.2–2  $\mu\text{L}$ .

Оптимизация синтеза получения НК  $\text{FAPbBr}_3$  без побочных фракций НП была адаптирована из работы [9]. Так, готовился 0.1 mM раствор (в 1 ml ДМФ) прекур-



**Рис. 2.** (а) Спектры поглощения и ФЛ, (b) кривая затухания ФЛ, (c) ПЭМ-изображение (вставка — гистограмма распределения НК по размерам) и (d) рентгенограмма, полученные для НК FAPbBr<sub>3</sub>.

соров FAPbBr<sub>3</sub> и PbBr<sub>2</sub>, к нему добавлялось 200  $\mu$ L ОА и 40  $\mu$ L ОIAm. 100  $\mu$ L полученного раствора быстро вводились в 3 mL хлороформа. Синтезированные таким образом НК очищались методом центрифугирования с добавлением 1 mL раствора толуол/ацетонитрил (1 : 1) к 1 mL полученного раствора НК. Для получения НП FAPbBr<sub>3</sub> данный метод был развит путем изменения типа и соотношения солюбилизаторов. Так, длинноцепочечные ОА и ОIAm заменялись на короткоцепочечные капроновую кислоту и октиламин (OctAm) и использовались в различных соотношениях.

Для постсинтетического легирования НК FAPbBr<sub>3</sub> прекурсор MnCl<sub>2</sub> был приготовлен следующим образом: 0.1 mmol безводного MnCl<sub>2</sub> и 15  $\mu$ L ОIAm растворяли в 2 mL толуола, перемешивая в течение 3 h при температуре 100 °C и затем перемешивая в течение 12 h при температуре 70 °C. Указанное количество прекурсора добавляли к разбавленным растворам FAPbBr<sub>3</sub>. После обработки растворы НК центрифугировали с добавлением смеси ацетонитрил/толуол (1 : 1) для удаления избытка прекурсора MnCl<sub>2</sub>. Все постсинтетические обработки проводились в перчаточном боксе в условиях инертной атмосферы азота.

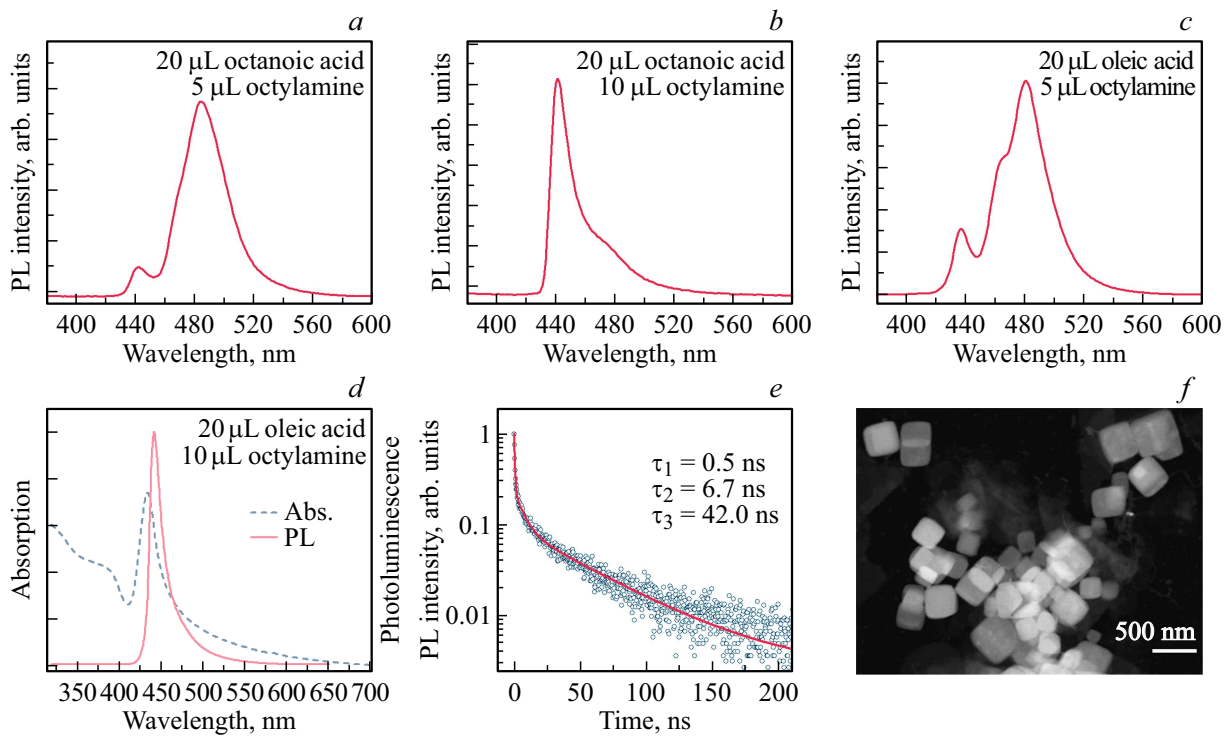
Спектры поглощения были измерены при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Спектры ФЛ получены на спектрофлуориметре Jasco FP-8200. Для исследования кинетики затухания ФЛ использовался лазерный сканирующий люминесцентный микроскоп MicroTime 100 (PicoQuant). Затухание ФЛ ионов Mn<sup>2+</sup> регистрировалось на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Микроизображения были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микро-

скопе Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 kV.

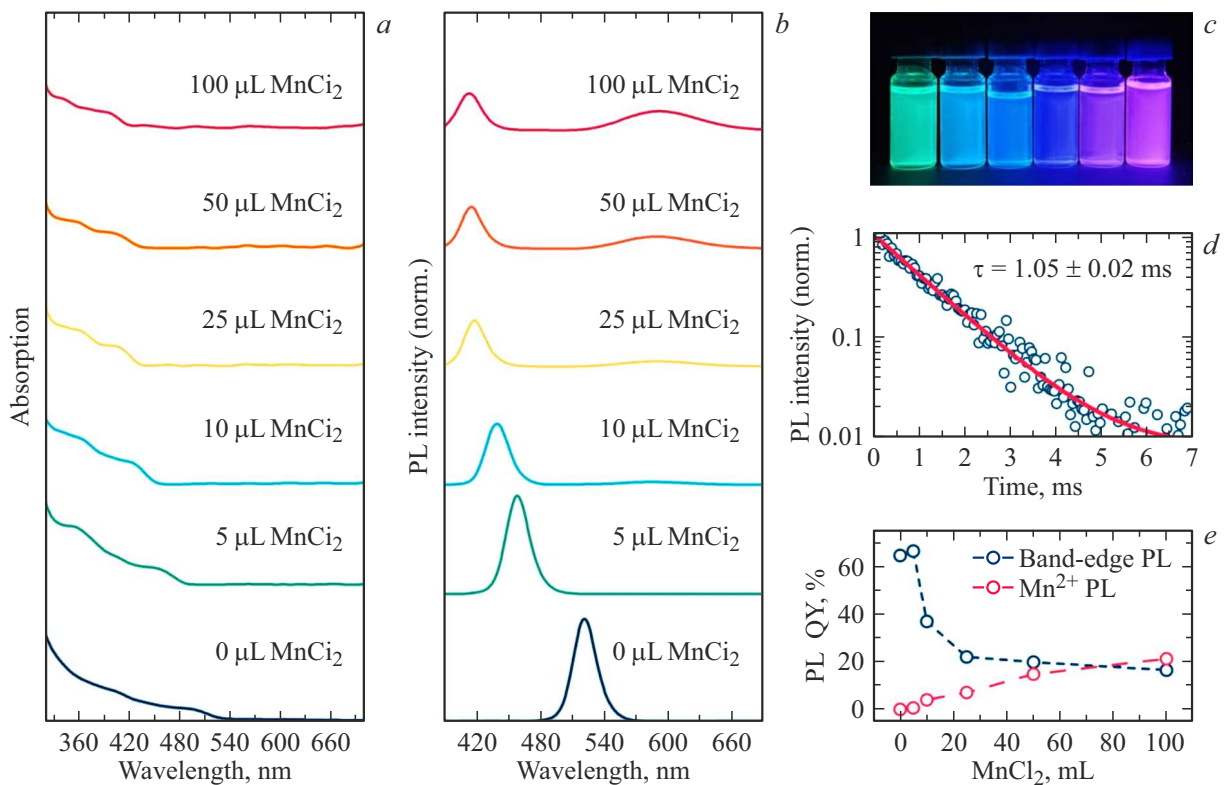
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, b показаны спектры ФЛ полученных коллоидных растворов наноструктур FAPbBr<sub>3</sub>. Видно, что при крайних значениях добавок ОIAm — 0.2 и 2  $\mu$ L получается синтезировать чистые образцы НК и НП соответственно, в то время как при промежуточных значениях получаются смеси НП разной толщины и НК. Кривые затухания и спектры ФЛ, полученные для НК и НП FAPbBr<sub>3</sub>, а также средневзвешенные значения времен затухания ФЛ и ширины спектров на полувысоте приведены на рис. 1, c и d соответственно. Отличительной особенностью НП является более быстрая излучательная релаксация и, как следствие, более короткие средние времена затухания ФЛ по сравнению с НК аналогичного химического состава. Другой отличительной особенностью является сужение спектральной линии из-за эффекта квантового конфайнмента возникающего в НП перовскита, что согласуется с уменьшением ширины спектров на полувысоте с 22.3 nm для НК до 14.5 nm для НП.

Оптимизация вышеописанного синтеза получения НК FAPbBr<sub>3</sub> была проведена с целью получения стабильных коллоидных растворов НК без побочных фракций НП. При этом в качестве антирастворителя использовался хлороформ, и затем полученные НК очищались методом центрифугирования с добавлением смеси толуол/ацетонитрил. На рис. 2, a представлены спектры поглощения и ФЛ полученных НК, кривая затухания ФЛ



**Рис. 3.** Спектры ФЛ (*a–c*) наноструктур FAPbBr<sub>3</sub>, полученных с использованием олеиновой/капроновой кислот и октиламина в различных соотношениях. Спектр поглощения и ФЛ (*d*), кривая затухания ФЛ (*e*) и ПЭМ-изображение (*f*) для НП FAPbBr<sub>3</sub>, полученных при использовании 20 μL олеиновой кислоты и 5 μL октиламина.



**Рис. 4.** Спектры поглощения (*a*), ФЛ (*b*), фотография образцов под УФ излучением (*c*), кривая затухания ФЛ ионов Mn<sup>2+</sup> (*d*) и значения КВ ФЛ (*e*) для НК FAPbBr<sub>3</sub>, легированных ионами Mn<sup>2+</sup> с использованием различных количеств прекурсора MnCl<sub>2</sub>.

(рис. 2, *b*), а также ПЭМ-изображение и рентгенограмма для данного образца НК (рис. 2, *c, d* соответственно). Для синтезированных НК при использовании  $0.2 \mu\text{L}$  OAm наблюдается отсутствие образования побочных продуктов реакции, а из анализа рентгенограммы видно, что данный образец соответствует стандартной кубической фазе  $\text{FAPbBr}_3$ , при этом квантовый выход ФЛ в данном случае достигает 48%. Средний размер НК составляет  $8.7 \pm 1.9 \text{ nm}$ .

Для получения НП  $\text{FAPbBr}_3$  данный метод был развит путем использования короткоцепочечных солибилизаторов — капроновой кислоты и OctAm. На рис. 3, *a–c* представлены спектры ФЛ при использовании различных комбинаций аминов/кислот и их различном соотношении. Стоит отметить, что при использовании как олеиновой кислоты, так и капроновой при недостаточном количестве OctAm формируется несколько продуктов реакции, вероятно, НП различной толщины и некоторое количество НК. При увеличении соотношения амин/кислота в обоих случаях происходит преимущественно формирование одной фракции НП с узким спектром ФЛ. Таким образом, смещение кислотно-основного равновесия в обоих рассмотренных подходах позволяет контролировать морфологию получаемых структур.

Наилучший результат достигнут с использованием смеси OA и OctAm при соотношении двух лигандов, составляющем  $20 \mu\text{L}$  OA к  $10 \mu\text{L}$  OctAm. Спектры ФЛ и поглощения полученных НП показаны на рис. 3, *d*. Максимумы поглощения и ФЛ располагаются на длинах волн  $435 \text{ nm}$  и  $442 \text{ nm}$  соответственно, что соответствует толщине НП в 2 монослоя, что, согласно литературным данным, составляет  $\sim 1.4 \text{ nm}$  [9]. Квантовый выход ФЛ в данном случае составил 25%. Кривая затухания ФЛ для НП  $\text{FAPbBr}_3$  может быть аппроксимирована трехэкспоненциальной функцией, как показано на рис. 3, *e*. Микроизображение соответствующих НП, полученное методом ПЭМ и представленное на рис. 3, *f*, свидетельствует о достаточно высокой степени однородности синтезированных НП по форме и размеру.

Разработанный метод был расширен для легирования наноструктур перовскита другими катионами. Чтобы продемонстрировать это, были легированы НК  $\text{FAPbBr}_3$  путем введения различных количеств прекурсора  $\text{MnCl}_2$ . На рис. 4, *a, b* показаны спектры поглощения и ФЛ соответственно для исходных НК  $\text{FAPbBr}_3$  и НК, обработанных различными количествами прекурсора  $\text{MnCl}_2$ . Как видно, постепенный анион-катионный обмен, вызванный добавлением раствора  $\text{MnCl}_2$ , приводит к эффективному легированию ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , сопровождающемуся усилением ФЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и тушением ФЛ матрицы НК. На рис. 4, *c* показана фотография коллоидных растворов НК  $\text{Mn}^{2+}:\text{FAPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  с различными количествами прекурсора  $\text{MnCl}_2$  (0–100 %L, слева направо) при УФ освещении, демонстрирующая изменения цвета ФЛ образцов, что обусловлено появлением излучения, связанного с ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Так, легирование ионами  $\text{Mn}^{2+}$  проявляется в появлении типичного излучения

с центром на  $600 \text{ nm}$ . Кривая затухания ФЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , показанная на рис. 4, *d*, может быть аппроксимирована моноэкспоненциальной функцией со временем затухания  $1.05 \pm 0.02 \text{ ns}$ , что типично для запрещенного  $4T_1 \rightarrow 6A_1$  d-d-перехода [19,20]. Зависимости квантового выхода ФЛ для матрицы НК и ионов  $\text{Mn}^{2+}$  от количества добавленного прекурсора  $\text{MnCl}_2$  показаны на рис. 4, *e*. Как видно из графика, увеличение количества добавляемого прекурсора приводит к постепенному анионному обмену и эффективному легированию ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Таким образом, происходит анион-катионное легирование, которое сопровождается усилением ФЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и тушением ФЛ матрицы НК. Так, квантовый выход ФЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$  достигает 20%, при этом квантовый выход ФЛ матрицы НК снижается до 17% для образца с добавлением  $100 \mu\text{L}$   $\text{MnCl}_2$ .

## 4. Заключение

В настоящей работе развиты методы получения органо-неорганических наноструктур перовскита химического состава  $\text{FAPbBr}_3$  различной геометрии и проведено их легирование ионами  $\text{Mn}^{2+}$  при комнатной температуре посредством анион-катионного обмена. Путем тщательной подборки типов и соотношений лигандов были успешно синтезированы НК и НП перовскита состава  $\text{FAPbBr}_3$ . Кроме того, введение прекурсора, содержащего ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , в коллоидный раствор предварительно синтезированных НК перовскита позволяет получать НК  $\text{FAPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ , легированные ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , с дополнительной полосой излучения с центральной длиной волны  $600 \text{ nm}$ . Данные результаты расширяют возможности настройки оптических свойств органо-неорганических наноструктур перовскита, открывая возможности для их применения в различных оптоэлектронных устройствах.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за работы по получению ПЭМ-изображений образцов, выполненных в рамках проекта АААА-А19-119091190094-6.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-73-10131.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.S. Manser, J.A. Christians, P.V. Kamat. *Chem. Rev.*, **116** (21), 12956–13008 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00136
- [2] Z. Cao, F. Hu, C. Zhang, S. Zhu, M. Xiao, X. Wang. *Adv. Photonics*, **2** (5), 8–10 (2020). DOI: 10.1117/1.AP.2.5.054001
- [3] A. Dey, J. Ye, A. De, E. Debroye, S.K. Ha, E. Bladt, A.S. Kshirsagar, Z. Wang, J. Yin, Y. Wang et al. *ACS Nano.*, **15** (7), 10775–10981 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.0c08903
- [4] M. Liu, G.K. Grandhi, S. Matta, K. Mokurla, A. Litvin, S. Russo, P. Vivo. *Adv. Photonics Res.*, **2** (3), 2000118 (2021). DOI: 10.1002/adpr.202000118
- [5] Y. Li, X. Zhang, H. Huang, S.V. Kershaw, A.L. Rogach. *Mater. Today*, **32**, 204–221 (2020). DOI: 10.1016/j.mattod.2019.06.007
- [6] P. Tyagi, S.M. Arveson, W.A. Tisdale. *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (10), 1911–1916 (2015). DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.5B00664/SUPPL\_FILE/JZ5B00664\_SI\_001.PDF
- [7] Y. Bekenstein, B.A. Koscher, S.W. Eaton, P. Yang, A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (51), 16008–16011 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b11199
- [8] A.P. Litvin, I.V. Margaryan, W. Yin, X. Zhang, W. Zheng, A.L. Rogach. *Adv. Opt. Mater.*, (2023). DOI: 10.1002/adom.202301001
- [9] I. Levchuk, A. Osvet, X. Tang, M. Brandl, J.D. Perea, F. Hoegl, G.J. Matt, R. Hock, M. Batentschuk, C.J. Brabec. *Nano Lett.*, **17** (5), 2765–2770 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04781
- [10] D.A. Tatarinov, A.V. Sokolova, I.D. Skurlov, D.V. Danilov, A.V. Koroleva, N.K. Kuzmenko, Y.A. Timkina, M.A. Baranov, E.V. Zhizhin, A.N. Tsyarkin et al. *J. Mater. Chem. C*, (2023). DOI: 10.1039/D3TC00180F
- [11] S. Kachhap, S. Singh, A.K. Singh, S.K. Singh. *J. Mater. Chem. C*, **10** (10), 3647–3676 (2022). DOI: 10.1039/D1TC05506B
- [12] W. Liu, Q. Lin, H. Li, K. Wu, I. Robel, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (45), 14954–14961 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b08085
- [13] M.C. De Siena, D.E. Sommer, S.E. Creutz, S.T. Dunham, D.R. Gamelin. *Chem. Mater.*, **31** (18), 7711–7722 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02646
- [14] C. Zhao, J. Shi, H. Huang, Q. Zhao, X. Zhang, J. Yuan. *Small Sci.*, **4** (1), (2024). DOI: 10.1002/smsc.202300132
- [15] N.V. Teplakov, A.V. Sokolova, D.A. Tatarinov, X. Zhang, W. Zheng, A.P. Litvin, A.L. Rogach. *Nano Lett.*, **24** (11), 3347–3354 (2024). DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c04881
- [16] N. Ding, W. Xu, D. Zhou, Y. Ji, Y. Wang, R. Sun, X. Bai, J. Zhou, H. Song. *Nano Energy*, **78** 105278 (2020). DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105278
- [17] T. Qiao, D. Parobek, Y. Dong, E. Ha, D.H. Son. *Nanoscale*, **11** (12), 5247–5253 (2019). DOI: 10.1039/C8NR10439E
- [18] S. Huang, B. Wang, Q. Zhang, Z. Li, A. Shan, L. Li. *Adv. Opt. Mater.*, **6** (6), 1701106 (2018). DOI: 10.1002/adom.201701106
- [19] X. Yuan, S. Ji, M.C. De Siena, L. Fei, Z. Zhao, Y. Wang, H. Li, J. Zhao, D.R. Gamelin. *Chem. Mater.*, **29** (18), 8003–8011 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03311
- [20] D. Chen, G. Fang, X. Chen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (46), 40477–40487 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b14471