

ТОНКАЯ НАСТРОЙКА УСЛОВИЙ ФОСФОНАТНОГО СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr_3 С УЛУЧШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЙ В ОБЛАСТИ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2025 г. П. С. Самохвалов^{a, *}, А. С. Гусев^a, Н. В. Сигловая^a, Н. И. Каргин^a, И. Р. Набиев^{a, b}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bУниверситет Реймса Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Нанокристаллы галогенидов свинца, имеющие структуру минерала перовскита (ПНК), привлекают все большее внимание благодаря своим превосходным оптическим и физическим свойствам, которые делают их перспективными для создания жидкокристаллических дисплеев, светоизлучающих диодов, солнечных концентраторов и базовых элементов систем для квантовых вычислений. Первоначально синтез ПНК осуществляли с применением олеиновой кислоты и олеиламина в качестве органических поверхностных лигандов, и получаемые таким образом материалы не обладали достаточной коллоидной и фото-стабильностью для практических применений. Эту проблему удалось частично преодолеть применением в качестве лигандов фосфоновых кислот и некоторых других типов молекул. Однако, в этом случае зачастую наблюдается неполное протекание реакции, в результате чего часть прекурсоров металлов остается в продукте, что в свою очередь приводит к постепенной деградации оптических свойств ПНК. В настоящей работе мы демонстрируем эффективное применение метода дополнительной очистки растворов ПНК CsPbBr_3 , полученных в ходе коллоидного синтеза с применением тетрадецилфосфоновой кислоты в качестве лиганда, методом гель-проникающей хроматографии. В результате такой процедуры удалось удалить излишки непрореагировавших прекурсоров из синтезированных нанокристаллов, что позволило добиться сохранения высокой величины квантового выхода флуоресценции ПНК в течение 6 месяцев с момента их синтеза. Полученные результаты открывают перспективы создания более эффективного материала для применения в области квантовых технологий и, в частности, для создания источников единичных фотонов.

Ключевые слова: перовскитные нанокристаллы, фотолюминесценция, стабильность, квантовый выход, гель-проникающая хроматография, квантовые технологии, источники единичных фотонов

DOI: 10.56304/S2079562925010191

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные нанокристаллы галогенидов свинца, имеющие структуру перовскита (ПНК), представляют собой современные люминофоры [1], имеющие практический интерес при создании светоизлучающих диодов [2], жидкокристаллических дисплеев [3], лазеров [4], сцинтилляторов и люминесцентных солнечных концентраторов [5], а также в квантовых технологиях, при создании источников единичных фотонов [6]. Такие материалы обладают рядом выгодных оптических свойств, включая близкий к единице квантовый выход (КВ) флуоресценции (ФЛ), настраиваемое в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм положение максимума и малую полную ширину на половине высо-

ты полосы ФЛ (<100 мэВ), и большие сечения однофотонного поглощения. В последнее время ПНК также привлекают интерес научного сообщества как основа источников единичных фотонов [7, 8] из-за их большого времени когерентности экситонов и субнаносекундных скоростей излучения при низких температурах. Одним из ключевых преимуществ ПНК в практических приложениях является относительная простота их изготовления. Так, наиболее распространенные методы синтеза ПНК основаны на реакциях метатезиса между галогенидами свинца и солями различных катионов (Cs^+ , CH_3NH_3^+ и др), которые могут быть реализованы либо при комнатной температуре [9], либо при нагреве реакционной смеси до умеренных темпера-

тур [10]. Последний метод называется также инжекционным синтезом и обладает преимуществом перед первым типом реакций как с точки зрения качества получаемых нанокристаллов (оптические свойства и гомогенность ансамбля нанокристаллов по размеру), так и с позиции количественного превращения прекурсоров в полезный продукт. Следует отметить, что в обоих типах реакции в качестве поверхностных лигандов, стабилизирующих как прекурсоры в исходных растворах, так и получаемые неорганические нанокристаллы в реакционной смеси после смешивания реагентов и протекания реакции, обычно используют всего два типа органических молекул: олеиновую кислоту (ОК) и олеиламин (ОЛА). Такая комбинация органических лигандов позволяет эффективно пассивировать как анионные, так и катионные центры на поверхности нанокристалла, тем самым обеспечивая относительную стабильность оптических свойств ПНК [11]. В то же время, из-за относительно малой энергии связи этих молекул с поверхностью, по прошествии некоторого времени и, в особенности, в процессах многократного переосаждения происходит постепенная десорбция их с поверхности, что приводит к деградации ПНК. Для решения этой проблемы для синтеза ПНК ранее использовались альтернативные лиганды, такие как фосфоновые кислоты [12], тиолы [13], полидентантные лиганды [14] или олиго-/полимеры [15]. Однако, введение в реакционную смесь более активных лигандов приводит к замедлению реакции образования ПНК, поскольку в этом случае увеличивается также и энергия связи в прекурсорах. В свою очередь, это приводит к малой степени преобразования прекурсоров, большая часть которых остается в реакционной смеси и в процессе очистки продукта методом переосаждения загрязняет целевой продукт. Такое загрязнение ПНК приводит не только к нежелательным побочным процессам при их дальнейшем использовании, но и снижает растворимость нанокристаллов, что может привести к изменению фазового и химического состава самих ПНК, переводя их в такие нелюминесцирующие фазы, как Cs_4PbBr_6 [16] или $CsPb_2Br_5$ [17].

В настоящей работе мы разработали метод повышения стабильности оптических свойств ПНК состава $CsPbBr_3$, синтезируемых с применением фосфоновых кислот в качестве поверхностных лигандов, путем высокоэффективной очистки продукта реакции с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ). В частности, нам удалось добиться практически полного сохранения свойств флуоресцентных ПНК в течение 6 месяцев после их изготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители

Для синтеза ПНК использовали тригидрат ацетата свинца (II) (99.99%, Sigma-Aldrich), карбонат цезия (99.9%, Sigma-Aldrich), *n*-тетрадецилфосфоновую кислоту (ТДФК, 97%, PlasmaChem GMBH,), trimetilsilyl bromid (97%, Sigma-Aldrich), 1-октадецен (ODE, техн., 90%, Sigma-Aldrich), метил-ацетат (99.8%, Sigma-Aldrich). Все реагенты использовали без дополнительной очистки. Выделение ПНК и спектроскопические исследования производили с использованием растворителей производства ЭКОС-1 марки “О.С.Ч”.

Синтез первовскитных нанокристаллов

Синтез ПНК осуществляли по методу, разработанному на основе работ [12, 18]. В трехгорлую колбу объемом 25 мл помещали 10 мл ОДЕ, 0.2 ммоль тригидрата ацетата свинца, 0.05 ммоль карбоната цезия и 0.6 ммоль ТДФК. Далее реакционную колбу подключали к линии Шленка и медленно нагревали до 220°C при интенсивном перемешивании в токе аргона. После полного растворения прекурсоров металлов реакционную смесь охлаждали до 100°C, после чего проводили вакуумирование в течение 1 ч для удаления остатков воды. Далее, реакционную смесь снова нагревали в токе аргона до 150°C, после чего при интенсивном перемешивании содержимого колбы производили впрыск предварительно приготовленного раствора 60 мкл trimetilsilyl bromida в 1 мл ОДЕ. После впрыска реакция образования ПНК происходит практически мгновенно, что наблюдается по резкому появлению у раствора интенсивной зеленой окраски. Сразу после введения прекурсора брома нагревательную мантию убирали и устанавливали вместо нее водяную баню с охлажденной до температуры +4°C водой для максимально быстрого снижения температуры реакционной среды. При этом, при достижении реакционной смесью температуры около 80°C происходит помутнение раствора. После охлаждения реакционную смесь переносили в центрифужный стакан на 100 мл, куда предварительно помещали 30 мл метилацетата. Полученную смесь перемешивали в течение 30 с, после чего производили центрифугирование на скорости 5000 об/мин в течение 2 мин. Далее супернатант удаляли декантированием, а компактный осадок, содержащий ПНК $CsPbBr_3$ и остатки непрореагировавших прекурсоров растворяли в 6 мл толуола.

Очистка ПНК методом гель-проникающей хроматографии

Для проведения очистки ПНК методом ГПХ необходимо как минимум за 48 ч до проведения

синтеза подготовить стационарную хроматографическую фазу – сшитые полистирольные микросфераы BioBeads S-X1 (BioRAD, США). Для этого в емкость, содержащую 100 мл толуола, вносили 20 г сухих микросфер, после чего емкость герметично запечатывали и оставляли на 48 ч в прохладном темном месте для полного набухания микросфер. Перед проведением очистки, в шприц объемом 20 мл, оборудованный шприцевым фильтром на 220 нм (ПТФЭ), набирали 10 мл предварительно подготовленной взвеси стационарной фазы ГПХ, после чего дожидались компактирования взвеси током элюента. После прохождения первой порции элюента, стационарную фазу ГПХ дополнительно промывали 10 мл толуола. После прохождения второй порции элюента, на поверхность стационарной фазы наносили раствор ПНК в толуоле после их первичной очистки методом осаждения. Раствор ПНК объемом 6 мл переносили порциями по 2 мл, аккуратно нанося тонкий слой на поверхность стационарной фазы, дожидаясь прохождения предыдущей порции в стационарную фазу. По завершению введения раствора ПНК, поверх стационарной фазы добавляли 10 мл толуола, после чего производили хроматографическую очистку нанокристаллов. Прохождение неудерживаемой фракции ПНК через стационарную фазу наблюдали визуально, по яркой окраске нанокристаллов. После выхода фракции ПНК из фильтра, ее собирали, отбрасывая начальную и конечную части. Очищенный методом ГПХ раствор ПНК хранили в герметично запечатанной стеклянной виале объемом 20 мл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как упоминалось ранее, синтез ПНК состава $CsPbBr_3$ в настоящее время осуществляют с использованием метода осаждения в неполярной среде, или инжекционным методом, причем в обоих случаях используют в основном систему лигандов, представляющую собой смесь алкиламинов и жирных алифатических кислот. Такие реакционные системы позволяют получать ПНК высокого качества. Однако, из-за высокой лабильности лигандов такие коллоидные растворы остаются стабильными не более 1 месяца, после чего они теряют свои ФЛ свойства и формируют малорастворимый осадок. Применение в качестве лигандов фосфоновых кислот позволяет существенно увеличить срок хранения растворов ПНК, однако в этом случае в продукте реакции остается большое количество непрореагировавших прекурсоров – фосфонатов свинца и цезия, которые из-за относительно низкой растворимости в неполярных средах не удается полностью удалить из продукта методом осаждения и перерастворения. Так, в одной из попыток синтеза ПНК $CsPbBr_3$ с применением ТДФК в качестве лигандов при выделении нанокристаллов из реакционной среды коагуриро-

ванные нанокристаллы были оставлены на 30 мин в смеси с избытком метилацетата для более полного осаждения. В результате, вместо ярко окрашенного в зеленый цвет рыхлого осадка агрегатов ПНК сформировался плотный нефлуоресцирующий остаток желтого цвета, не растворимый в неполярных и полярных средах. Поскольку такие физико-химические свойства характерны для нанокристаллов состава Cs_4PbBr_6 , можно предположить, что в этом случае в избытке прекурсоров произошло полное трансформирование исходных ПНК $CsPbBr_3$ в этот материал. В следующих экспериментах, выделение ПНК из реакционной среды производили без длительного выдерживания ПНК на этапе выделения из реакционной среды. На рис. 1 (черные линии) приведены спектры оптического поглощения и ФЛ ПНК $CsPbBr_3$, полученных в синтезе с применением ТДФК в качестве поверхностных лигандов. Из спектров видно, что использованный метод позволяет получать нанокристаллы высокого качества: в исходных спектрах поглощения практически отсутствует максимум при 360 нм, характерный для фазы Cs_4PbBr_6 , при этом максимум ФЛ имеет ширину на полуысоте всего в 19.2 нм. Следует отметить, что в спектре поглощения видно достаточно сильное светорассеяние (пологий подъем при длинах волн более 520 нм), что вызвано присутствием в растворе относительно большого количества малорастворимых при комнатной температуре остатков прекурсоров. После выделения ПНК из реакционной смеси методом осаждения, полученный раствор ПНК в толуоле был подвергнут процедуре хроматографической очистки с применением стационарной фазы для ГПХ BioBeads S-X1. Спектры поглощения и ФЛ полученного после ГПХ раствора ПНК $CsPbBr_3$ в толуоле приведены на рис. 1 красными линиями. Из спектра поглощения можно заметить, что светорассеяние в этом случае практически подавлено, т.к. в результате хроматографии остатки прекурсоров были удержаны в порах стационарной фазы. При этом, в области около 360 нм наблюдается максимум слабой интенсивности, что связано с трансформацией части материала $CsPbBr_3$ в Cs_4PbBr_6 в ходе первичной очистки. Поскольку величина квантового выхода (КВ) ФЛ после выделения и очистки ПНК методом ГПХ увеличилась с 64% до 83% можно заключить, что в данном случае процесс фазовой трансформации затронул только часть внешней поверхности нанокристаллов с формированием структуры ядро/оболочка состава $CsPbBr_3/Cs_4PbBr_6$ [19].

Наибольший эффект от процедуры дополнительной очистки ПНК методом ГПХ проявился при длительном хранении растворов (рис. 2). Так, для ПНК с применением ТДФК в качестве поверхностных лигандов, в случае, когда дополнитель-

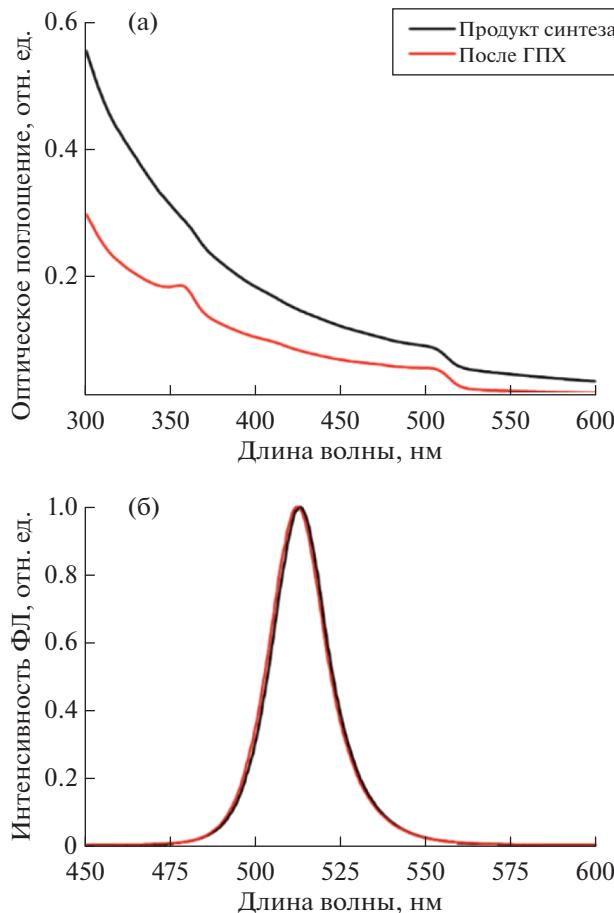


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (а) и флуоресценции (б) ПНК состава CsPbBr_3 , полученных при синтезе с применением ТДФК в качестве поверхностных лигандов. Чёрные линии – продукт синтеза сразу по завершению реакции; красные линии – раствор ПНК в толуоле после ГПХ.

тельная очистка не проводилась, с течением времени в виале наблюдалось постепенное формирование слаболюминесцирующего осадка, при этом изначально интенсивная зеленая окраска раствора постепенно переходила в желтую, что свидетельствует о потере материалом своих ФЛ свойств. При этом, при проведении указанной очистки аналогичного образца, образования осадка не происходило, а люминесцентные свойства сохранялись. Последний факт подтверждается и величинами КВ ФЛ: для первого образца наблюдалось его снижение до 27% после 6 месяцев хранения, в то время как для второго типа образцов эта величина составляла 61%, что сопоставимо с таковой для ПНК в исходном растворе сразу после синтеза.

Представляет интерес также и изменение спектральных характеристик ФЛ ПНК после их длительного хранения в течение шести месяцев (рис. 3). Так, в спектре образца ПНК, который не подвергались дополнительной очистке методом



Рис. 2. Внешний вид растворов ПНК состава CsPbBr_3 , полученных в синтезе с применением ТДФК в качестве поверхностных лигандов при обычном освещении (слева) и под УФ-освещением (справа). Левая виала – ПНК без дополнительной очистки методом ГПХ; правая виала – ПНК с дополнительной очисткой.

ГПХ, максимум ФЛ разделился на два пика. При этом спектральное положение длинноволновой части осталось практически неизменным, в то время как коротковолновый пик сместился до 497 нм. По-видимому, часть ПНК, находившаяся длительно время в растворе без контакта с остатками прекурсоров, подверглась частичному вытравливанию материала с уменьшением физического размера нанокристаллов, что и послужило причиной спектрального сдвига, в то время как остальная часть ПНК таких превращений не испытывала. Примечательно, что для образца, подвергнутого процедуре очистки методом ГПХ, наблюдалось полное смещение спектра ФЛ в коротковолновую область без изменения формы и ширины линии, что также можно объяснить частичным вытравливанием материала с поверхности. Следует, однако, отметить, что в этом случае сохранилось высокое значение КВ ПНК, т.е. даже процесс частичного травления не вызвал деградации внутренней структуры нанокристаллов.

Объяснить повышение стабильности ПНК за счет применения простой процедуры очистки продукта реакции синтеза методом ГПХ можно двумя основными факторами. Во-первых, во время очистки достигается практически полное удаление с поверхности ПНК захваченных при осаждении остатков не вступивших в реакцию прекурсоров цезия и свинца, что приводит к невозможности протекания дальнейших химических реакций, изменяющих химический состав нанокристаллов, по крайней мере при отсутствии частых столкновений соседних ПНК в растворе. Во-вторых, сами по себе остатки фосфоновых кислот, которые в данном типе синтеза являются поверхностными лигандами, обладают существенно большей энергией связи с атомами металлов на поверхности, что делает такие ПНК существенно более стабильными в сравнении с ПНК, поверхность которых стабилизирована молекулами ОК и ОЛА. В заключение следует отметить, что применение метода ГПХ в случае синтеза ПНК с указанными выше лигандами не позволяет достичь существенного повы-

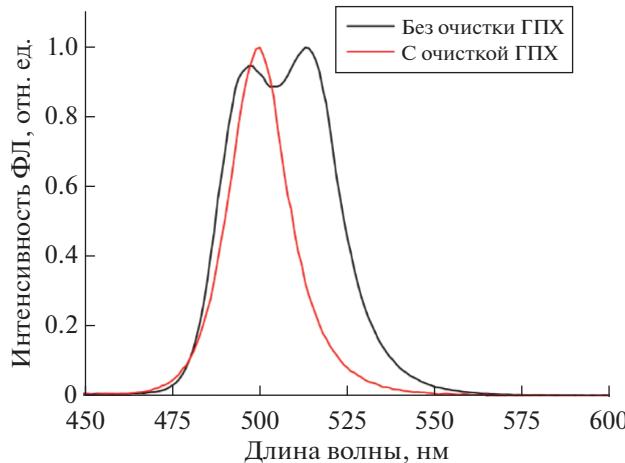


Рис. 3. Спектры флуоресценции ПНК состава CsPbBr_3 , полученных в синтезе с применением ТДФК в качестве поверхностных лигандов, после 6 месяцев хранения. Черные линии – образец без дополнительной очистки методом ГПХ; красные линии – раствор ПНК с дополнительной очисткой.

шения стабильности продукта, и зачастую процедура приводит даже к ухудшению оптических свойств, поскольку из-за слабой связи лиганд-поверхность во время хроматографии часть лигандов, необходимых для стабилизации, остается в порах стационарной хроматографической фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен способ получения ПНК состава CsPbBr_3 в сочетании с применением в качестве поверхностных органических лигандов остатков фосфоновых кислот, имеющих высокое сродство к поверхности нанокристаллов и обеспечивающих их отличные флуоресцентные свойства. При этом применение процедуры дополнительной очистки таких материалов методом ГПХ позволило добиться существенного повышения стабильности ПНК, что продемонстрировано сохранением величины КВ ФЛ нанокристаллов на уровне, соответствующем ПНК в исходном реакционном растворе. Полученные результаты открывают перспективы создания более эффективного материала для применения в областях квантовых технологий и, в частности, для создания источников единичных фотонов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-556 от “25” апреля 2024 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M.V., et al. // Nat. Mater. 2018. V. 17 (5). P. 394–405.

2. Kim Y.-H., Kim S., Kakehani A., et al. // Nat. Photonics. 2021. V. 15 (2). P. 148–155.
3. Shim H.C., Kim J., Park S.Y., et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13 (1). P. 4836.
4. Zhang Q., Shang Q., Su R., et al. // Nano Lett. 2021. V. 21 (5). P. 1903–1914.
5. Wu J., Tong J., Gao Y., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59 (20). P. 7738–7742.
6. Farrow T., Dhawan A.R., Marshall A.R., et al. // Nano Lett. 2022. V. 23 (23). P. 10667–10673.
7. Utzat H., Sun W., Kaplan A.E.K., et al. // Science. 2019. V. 363 (6431). P. 1068–1072.
8. Zhu C., Marczak M., Feld L., et al. // Nano Lett. 2022. V. 22 (9). P. 3751–3760.
9. Zhang F., Zhong H., Chen C., et al. // ACS Nano. 2015. V. 9 (4). P. 4533–4542.
10. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., et al. // Nano Lett. 2015. V. 15 (6). P. 3692–3696.
11. Fiuza-Maneiro N., Sun K., López-Fernández I., et al. // ACS Energy Lett. 2023. V. 8 (2). P. 1152–1191.
12. Zhang B., Goldoni L., Zito J., et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31 (21). P. 9140–9147.
13. Baek S., Kim Y., Kim S.-W. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 83. P. 279–284.
14. Pan J., Shang Y., Yin J., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140 (2). P. 562–565.
15. Meyns M., Perálvarez M., Heuer-Jungemann A., et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8 (30). P. 19579–19586.
16. Thumu U., Piotrowski M., Owens-Baird B., et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 361–377.
17. Drushliak V., Szafrański M. // Inorg. Chem. 2022. V. 61 (36). P. 14389–14396.
18. Cai Y., Wang H., Li Y. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31 (3). P. 881–889.
19. Chen X., Zhang F., Ge Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28 (16). P. 1706567.

Fine Tuning of Phosphonate Synthesis Yields CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals with Enhanced Stability for Their Applications in Quantum Technologies

P. S. Samokhvalov^{1, *}, A. S. Gusev¹, N. V. Siglovaya¹, N. I. Kargin¹, and I. R. Nabiev^{1, 2}

¹ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

² Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France

*e-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Received June 17, 2024; revised June 17, 2024; accepted June 18, 2024

Abstract—In the last few years, lead halide nanocrystals with perovskite mineral structure (PNCs) have attracted increasing attention due to their excellent optical and physical properties, which make them promising for liquid crystal displays, light-emitting diodes, solar concentrators and basic elements of quantum computing systems. Initially, the synthesis of PNCs was carried out using oleic acid and oleylamine as organic surface ligands, and the materials obtained in this way did not have sufficient colloidal and photo-stability for practical applications. This problem was partially overcome by the use of phosphonic acids and other types of molecules as ligands, but in this case, the reaction is often incomplete, resulting in some of the metal precursors remaining in the product, which in turn leads to a gradual degradation of the optical properties of PNCs. Here, we demonstrate the effective application of a method of additional purification of CsPbBr_3 PNC solutions obtained by colloidal synthesis using tetradecylphosphonic acid as a ligand by gel permeation chromatography. As a result of this procedure, we were able to remove the excess of unreacted precursors from the synthesized nanocrystals, which allowed us to achieve the preservation of a high value of the quantum yield of PNCs fluorescence within 6 months from the moment of their synthesis. The obtained results open perspectives for creation of more efficient material for application in the fields of quantum technologies and, in particular, for creation of single photon sources.

Keywords: perovskite nanocrystals, photoluminescence, stability, quantum yield, gel permeation chromatography, quantum technologies, single photon source