

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-06-121-133

УДК 54.057, 546.05, 620.3

Бессвинцовые нанокристаллы перовскита: методы синтеза и их оптические свойства. Обзор

Юлия Александровна Тимкина^{1✉}, Иван Дмитриевич Скурлов²,
Александр Петрович Литвин³, Елена Владимировна Ушакова⁴

^{1, 2, 4}Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³Key Laboratory of Automobile Materials MOE, School of Materials Science & Engineering, and Jilin Provincial International Cooperation Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Jilin University, Changchun, China

⁴Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong, P. R. China

¹yu.a.timkina@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-5593-8766>

²sky_id@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-3334-8068>

³litvin@jlu.edu.cn <https://orcid.org/0000-0001-5261-3210>

⁴elena.ushakova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Аннотация

Предмет исследования. Бессвинцовые нанокристаллы перовскита, их основные характеристики, методы синтеза и оптические свойства. **Цель исследования.** Проведение анализ литературных источников по методам синтеза и оптическим свойствам бессвинцовых нанокристаллов перовскита (бПНК). Определение процесса формирования бессвинцовых нанокристаллов перовскита, основные методы синтеза. Установление зависимости размера и значения квантового выхода фотолюминесценции от параметров синтеза, таких как метод, температура, тип лиганда. **Основные результаты.** Был проведён анализ литературных данных по теме «Методы синтеза и оптические свойства бессвинцовых нанокристаллов перовскита». Определено, что формирование бессвинцовых нанокристаллов перовскита происходит по моделям Ла Мера и кластерной модели. Анализ литературных данных показал, что основными методами получения бессвинцовых нанокристаллов перовскита являются метод горячего впрыска и пересадения в присутствии лигандов. Было показано, что увеличение температуры реакции приводит к увеличению среднего размера бессвинцовых нанокристаллов перовскита. Было установлено, что для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, полученных методом пересадения в присутствии лигандов, увеличение температуры реакции до 100 °C приводит к незначительному уменьшению значения квантового выхода, в то время как для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, полученных методом горячего впрыска, значение квантового выхода фотолюминесценции практически не зависит от температуры. Было показано, что использование олеиновой кислоты в качестве лиганда приводит к формированию бессвинцовых нанокристаллов перовскита с малым разбросом по размерам, в то время как наибольшие значения квантового выхода фотолюминесценции наблюдались для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, синтезированных в присутствии смеси лигандов. **Практическая значимость.** Анализ литературных источников показал, что наиболее перспективным методом синтеза бессвинцовых нанокристаллов перовскита является метод пересадения в присутствии лигандов, так как он проще в реализации, более энергоэффективен и может быть масштабирован. Полученные таким методом бессвинцовые нанокристаллы перовскита могут применяться в качестве активного материала для устройств сенсорики, фотовольтаики и оптоэлектроники.

Ключевые слова: нанокристаллы, перовскиты, бессвинцовые перовскиты, коллоидный синтез, статистика

Благодарность: работа поддержана Российским научным фондом, проект № 21-73-10131.

Ссылка для цитирования: Тимкина Ю.А., Скурлов И.Д., Литвин А.П., Ушакова Е.В. Бессвинцовые нанокристаллы перовскита: методы синтеза и их оптические свойства. Обзор // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 6. С. 121–133. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-121-133>

Коды OCIS: 250.5230, 230.5160, 230.5170, 160.3220, 160.1245.

Lead-free metal halide perovskite nanocrystals: synthesis and optical properties. Review

YULIA A. TIMKINA^{1✉}, IVAN D. SKURLOV², ALEKSANDR P. LITVIN³, ELENA V. USHAKOVA⁴

^{1, 2}International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

³Key Laboratory of Automobile Materials MOE, School of Materials Science & Engineering, and Jilin Provincial International Cooperation Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Jilin University, Changchun, China

⁴Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong, P. R. China

¹yu.a.timkina@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-5593-8766>

²sky_id@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-3334-8068>

³litvin@jlu.edu.cn <https://orcid.org/0000-0001-5261-3210>

⁴elena.ushakova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Abstract

Subject of study. Lead-free perovskite nanocrystals, their main characteristics, synthesis methods and optical properties. **Aim.** Analysis of the state-of-the-art published research data on the lead-free perovskite nanocrystals synthesis methods and optical properties. Determination of the the lead-free perovskite nanocrystals formation processes, as well as the main synthesis methods. Establishing the dependences of nanocrystal size and photoluminescence quantum yield on synthesis parameters, such as the method, temperature, and ligand type. **Results.** It was determined that the formation of the lead-free perovskite nanocrystals occurs according to the Lamer and cluster models. Analysis of the literature data has shown that the main methods for obtaining the lead-free perovskite nanocrystals are hot injection and ligand-assisted reprecipitation. It has been shown that an increase in the reaction temperature leads to an increase in the average the lead-free perovskite nanocrystals size. It was found that for the lead-free perovskite nanocrystals obtained by ligand-assisted reprecipitation an increase in the reaction temperature to 100 °C leads to a slight decrease in the quantum yield, while for the lead-free perovskite nanocrystals obtained by hot injection, the value of the photoluminescence quantum yield is essentially independent of temperature. It was shown that the use of oleic acid as a ligand leads to the formation of the lead-free perovskite nanocrystals with a narrower size distribution, while the highest values of the photoluminescence quantum yield were observed for the lead-free perovskite nanocrystals synthesized in the presence of a mixture of ligands. **Practical significance.** An analysis of literature sources has shown that the most promising method for the lead-free perovskite nanocrystals synthesis is the ligand-assisted reprecipitation method, since it is easier to implement, more energy-efficient, and is easier to scale. The the lead-free perovskite nanocrystals obtained by this method can be used as active materials for sensorics, photovoltaics, and optoelectronic devices.

Keywords: nanocrystals, perovskites, lead-free perovskites, colloidal synthesis, statistics

Acknowledgment: this work was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 21-73-10131.

For citation: Timkina Yu.A., Skurlov I.D., Litvin A.P., Ushakova E.V. Lead-free metal halide perovskite nanocrystals: synthesis and optical properties. Review [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 6. P. 121–133. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-121-133>

OCIS codes: 250.5230, 230.5160, 230.5170, 160.3220, 160.1245.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие вещества с кристаллической структурой типа перовскит на основе галогенидов металлов с общей формулой ABX_3 , где А — одновалентный органический ($CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$) или неорганический (Cs^+) катион, В — двухвалентный металлический катион (Pb^{2+} ,) и X — галоген (Cl, Br или I), привлекают внимание научного сообщества в связи с их уникальными свойствами. Так, металл-галогенидные нанокристаллы со структурой перовскита (перовскитные нанокристаллы, ПНК) обладают перестраиваемыми во всем видимом диапазоне полосами поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), высокими значениями квантового выхода (КВ) ФЛ вплоть до 100% и большими значениями длины диффузии носителей заряда [1], при этом синтез таких ПНК может быть масштабирован при комнатной температуре [2]. В связи с этим ПНК считаются перспективным материалом для использования в сенсорных [3] и фотовольтаических устройствах [1, 4]. Достаточно большое количество научных работ опубликовано по теме свинец-содержащих ПНК, в которых рассматриваются методы для контроля формы и состава ПНК путём изменения параметров синтеза, процессы самосборки ПНК, влияние химического состава и размера ПНК на их энергетическую структуру, а также различные применения ПНК в качестве активного материала для светодиодов [5], лазеров [6] и генераторов одиночных фотонов [7]. Однако наличие свинца в составе ПНК ограничивает область их использования, так как ионы Pb^{2+} и соединения на их основе могут растворяться в водных средах, что приводит к накоплению таких токсичных соединений в грунтовых водах и почве, которые затем могут попасть в живые организмы [8]. Также свинец-содержащие ПНК чувствительны к внешним условиям, таким как полярность растворителя, наличие кислорода, температура внешней среды, большая влажность и наличие сильного ультрафиолетового излучения, под действием которых они могут разрушаться [9].

Для решения обозначенных выше проблем было предложено использовать вместо катионов свинца другие элементы [10, 11], которые были бы схожи по размеру, заряду, химической активности [12]. Среди них можно вы-

делять элементы той же группы, что и свинец (группа IVA), такие как олово (Sn^{2+}) [13, 14] и германий (Ge^{2+}) [15], а также элементы группы VA, которые имеют схожую с катионами свинца электронную конфигурацию, например, Bi^{3+} , Sb^{3+} и другие [16, 17]. Таким образом, были разработаны методики синтеза бесвинцовых ПНК (бПНК) с перестраиваемыми оптическими свойствами, однако замена катиона В в структуре ABX_3 , оказалось, приводит к формированию менее стабильных бПНК с меньшими значениями КВФЛ [18]. Именно поэтому исследование процессов формирования бПНК, установление зависимостей их оптических свойств от параметров синтеза, а также оптимизация методов синтеза для получения стабильных ПНК с высокими значениями КВФЛ являются актуальными задачами.

Целью данного обзора стало проведение анализа литературных источников по методам синтеза и оптическим свойствам бесвинцовых нанокристаллов перовскита (бПНК), а также определение процесса формирования бПНК, основные методы синтеза и установление зависимости размера и значения квантового выхода фотолюминесценции от параметров синтеза, таких как метод, температура, тип лиганда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Структура и стехиометрическое соотношение элементов бПНК

Структура бПНК часто отличается от структуры и стехиометрического соотношения ионов ABX_3 , типичных для свинец-содержащих ПНК, так как при замене катиона свинца на другие катионы с отличными радиусами и зарядами кристаллическая решётка может видоизмениться, что включает в себя среди прочих снижение симметрии кристаллической структуры и изменение стехиометрии элементов [19]. Например, трёхвалентные металлы, такие как Sb^{3+} и Bi^{3+} , при образовании бПНК занимают места катионов В в соотношении 2:1, что приводит к изменению стехиометрического соотношения элементов и формированию структуры вида $A_3B_2X_9$ [20, 21]. Было показано, что такая структура обладает большим количеством дефектов кристаллической решётки, что приводит к быстрой

деградации бПНК и уменьшению значений КВФЛ [22]. Решить данную проблему может применение других катионов и стехиометрических соотношений элементов в структуре бПНК. Например, в 2020 году Ли и др. представили протокол синтеза бПНК при комнатной температуре с использованием катионов меди. Полученные бПНК состава $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ обладали КВФЛ вплоть до 100% [23].

Помимо бПНК вида ABX_3 и $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ были разработаны соединения, в которых ионы свинца заменяют на пару одновалентного V^+ и трёхвалентного катиона V'^{3+} со структурой $\text{A}_2\text{VV}'\text{X}_6$, где $\text{V} - \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$ или Na^+ , $\text{V}' - \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}$ или Sb^{3+} [24]. Данные соединения также имеют более низкие значения КВФЛ, чем свинец-содержащие ПНК. Таким образом, дальнейшие исследования влияния параметров синтеза на оптические свойства бПНК разной структуры и состава являются важными для развития и дальнейшего применения данных материалов [25].

Кинетика роста

Различные методы синтеза бПНК основаны на управлении кинетикой и механизмами реакции, в частности на инициации и управлении взрывной нуклеации, а также контроля последующего зародышеобразования и роста кристаллов. Так как бПНК являются ионными кристаллами, то процесс их образования можно описать, применив классическую теорию роста кристаллов, предложенную Ла Мером

[26]: в перенасыщенном растворе прекурсоров происходит образование ядер кристаллов с их последующим ростом за счёт присоединения отдельных ионов, находящихся вблизи ядра. Механизм роста кристаллов по модели Ла Меру представлен на рис. 1а. Альтернативой является «неклассическая» модель, в которой образование кристаллов происходит ступенчато из кластеров или «строительных блоков» [27]. Согласно опубликованным данным рост перовскитов может происходить ступенчато, с образованием нанокластеров диаметром около 0,6 нм и их самосборкой до образования кубических кристаллов размером 25 нм с шагом увеличения кристалла на 0,6 нм (размер элементарной ячейки ПНК) [28] (рис. 1б), что соответствует неклассической теории роста. Сначала нанокластеры могут собираться в нанопроволоку, затем нанопроволоки соединяются в нанопластины и уже из нанопластин могут формироваться нанокубы [28, 29].

Механизм зародышеобразования ионных кристаллов описывается изменением свободной энергии Гиббса и поверхностной энергии при образовании ядра. Инициация зародышеобразования происходит при преодолении энергетического барьера, зависящего от таких параметров, как свободная энергия Гиббса, поверхностная энергия зародышей на единицу площади, при этом минимальный размер стабильного ядра определяется критическим радиусом (критический радиус — это число молекул в зародыше, который находится

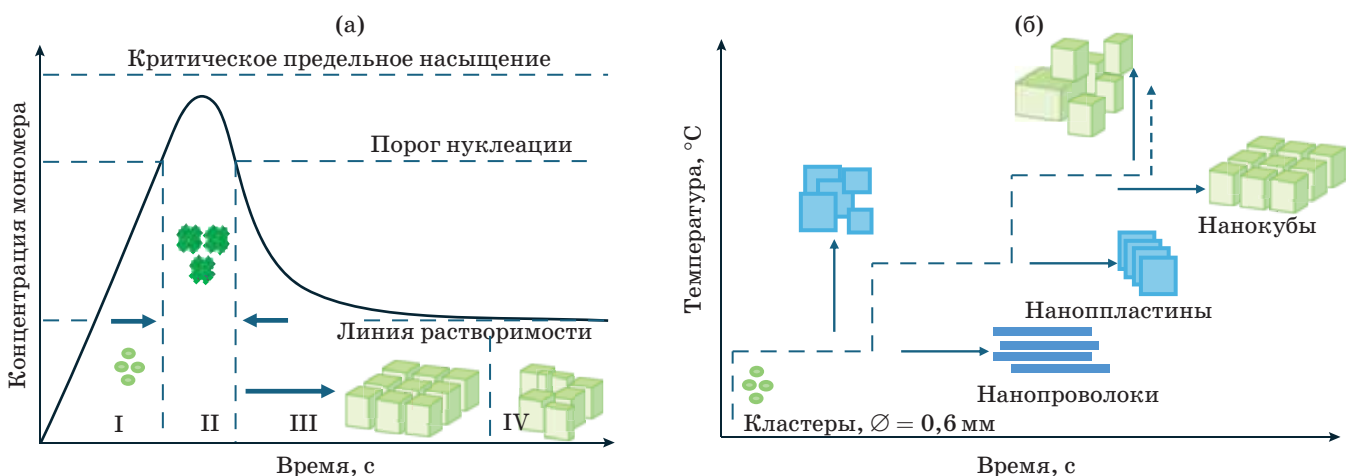


Рис. 1. Механизмы роста бПНК (а) согласно модели Ла Мера, (б) ступенчатое преобразование кластеров
Fig. 1. Mechanisms of lead-free perovskite nanocrystals growth: (a) La Mer model, (b) step-by-step process involving clusters

в состоянии неустойчивого равновесия с окружающей средой). Скорость зародышеобразования зависит от параметров реакции, таких как концентрация реагентов, вязкость раствора и температура [30].

Среди методов синтеза бПНК выделяют метод горячей инъекции (hot-injection) [31], переосаждение в присутствии лигандов (Ligand-assisted reprecipitation, LARP) [32] и метод нагрева (heating-up) [33], все эти методы основаны на вышеперечисленных принципах. Особенности и преимущества каждого метода синтеза бПНК приведены далее.

Методы синтеза

Метод горячей инъекции — это быстрый метод приготовления монодисперсных НК в горячем растворе прекурсоров. Изначально данный метод был использован для создания квантовых точек [31], затем адаптирован для свинец-содержащих ПНК [34]. Суть метода горячей инъекции заключается в том, что прекурсоры для образования наночастиц сначала готовятся по отдельности, а затем быстро смешиваются при заданных параметрах реакции (рис. 2а). Происходит резкое перенасыщение раствора, что инициирует взрывную нуклеацию и в объёме реакционной смеси мгновенно из мономеров начинают образовываться зародыши ядер НК. Контролировать размер

кристаллов можно посредством управления кинетикой реакции, изменяя температуру реакционной смеси, скорость инъекции, время реакции при определённой температуре, а также используя затравки или каталитические центры, восстанавливающие или окислительные агенты [35]. С помощью данного метода можно получить НК с точно контролируемым узким распределением по размерам и превосходными оптическими свойствами [36]. Недостатками метода горячей инъекции является невозможность масштабировать синтеза НК и сильная чувствительность получаемого результата даже к небольшим отклонениям в параметрах синтеза [37].

Метод LARP является наиболее простым способом получения бПНК и заключается в том, что при добавлении определённых прекурсоров и химических реагентов в растворе происходит одновременное соосаждение соединений с последующей кристаллизацией и образованием НК (рис. 2б). Метод LARP может применяться как для создания полностью неорганических [38–40], так и для создания органо-неорганических бПНК [41–43]. Для этого берут два смешивающихся между собой растворителя с разной полярностью. Раствор прекурсоров и органического лиганда в полярном растворителе соединяют с неполярным растворителем при комнатной температуре при

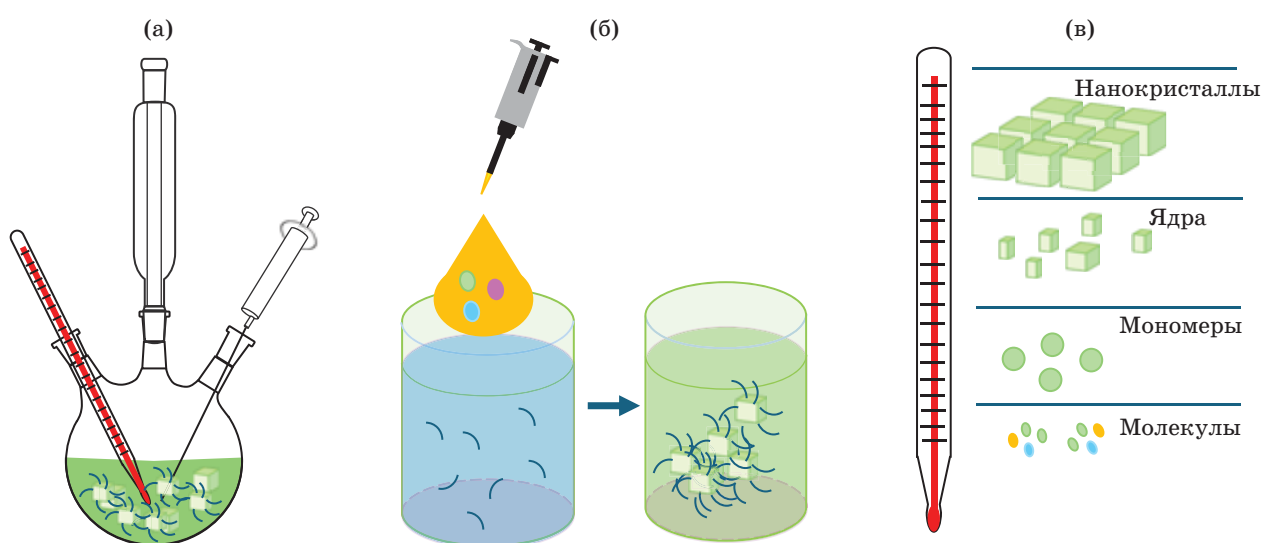


Рис. 2. Схематическое изображение методов синтеза бПНК. (а) Метод горячего впрыска, (б) метод переосаждения в присутствии лигандов, (в) метод нагрева

Fig. 2. Schematic illustration of lead-free perovskite nanocrystals synthesis methods: (a) hot-injection, (б) LARP, (в) heating-up

постоянном интенсивном перемешивании. Так как растворимость прекурсоров в полярном и неполярном растворителе разная, то при смешивании происходит резкое пересыщение раствора, что провоцирует зародышеобразование и рост НК [44]. На качество получаемых бПНК может влиять температура полярного/неполярного растворителей, концентрация прекурсоров и лигандов, pH среды [44]. Основными преимуществами метода является возможность создания бПНК при нормальных условиях (комнатная температура и атмосфера) и возможность масштабирования синтеза [45]. Недостатками данного метода являются низкая стабильность получаемых НК, чувствительность только образованных НК к полярному растворителю в реакционной смеси, что может влиять на получаемую кристаллическую структуру НК [46].

Метод нагрева является одним из самых простых методов синтеза бПНК. Все прекурсоры в присутствии лигандов одномоментно загружаются в одну колбу (*one-pot synthesis*). Инициация взрывной нуклеации происходит за счёт достижения определённой температуры реакции (рис. 2в) [33]. Кинетикой реакции можно управлять с помощью скорости нагрева, времени и температуры синтеза, а также с помощью изменения соотношения реагентов [47]. Данный метод хоть и является удобным для масштабирования, но приводит к формированию бПНК с множеством дефектов в кристаллической структуре, что может привести к изменению оптических свойств [48, 49].

Существуют и другие методы синтеза свинец-содержащих ПНК, которые можно модифицировать для создания бПНК. Например, ультразвуковой синтез [50, 51], суть которого заключается в обработке ультразвуком определённой мощности смеси прекурсоров и лигандов в течение заданного времени с последующим удалением избытка поверхностных лигандов. Управлять формой и размерами получаемых ПНК можно с помощью изменения мощности ультразвука, времени воздействия, соотношения прекурсоров и поверхностных лигандов, а также высотой погружения ультразвукового наконечника в реакционную смесь [52]. Ещё одним перспективным методом для получения бПНК является микрофлюидный синтез [53]. Микрофлюидные реакторы являются удобными для проведения химиче-

ской реакции, так как позволяют очень точно дозировать прекурсоры, контролировать время каждой стадии синтеза и тонко настраивать температурный режим [54]. Такой подход позволяет точно контролировать физико-химические свойства, морфологию и размеры будущих ПНК [55, 56]. Также в микрофлюидных реакторах можно проводить непрерывную очистку полученных ПНК или проводить обмен лигандами в реальном времени [57, 58]. Используя микрофлюидную платформу, можно отслеживать изменение оптических параметров автономно в ходе выполнения синтеза [59], при этом анализ данных, полученных в ходе синтеза, поможет проще и быстрее его оптимизировать.

Статистический анализ литературных источников

Были собраны и проанализированы литературные источники, содержащие информацию о методах и параметрах синтеза, морфологии и оптических свойствах бПНК различного химического состава и структуры. Для работы были отобраны данные из 56 литературных источников [20, 22, 24, 31–33, 38–43, 60–103]. Предварительный анализ данных показал, что опубликован 61 протокол синтеза методом горячего впрыска, 34 синтеза методом LARP и 7 синтезов методом нагрева. Зависимости размера и КВФЛ от метода синтеза приведены на рис. 3. Видно, что методом горячего впрыска можно синтезировать бПНК с размерами от 5 до 100 нм и медианным значением 20 нм, при этом размеры бПНК, полученные методом LARP, находятся в диапазоне 3–15 нм с медианным значением 6 нм (рис. 3а).

Значения КВФЛ для бПНК, полученных методом горячего впрыска, находятся в диапазоне от 7 до 90% с медианным значением 14% (рис. 3б), при этом значения КВФЛ для бПНК распределены в диапазоне от 0,3 до 64% более равномерно с медианным значением 19%. Для бПНК, полученных методом нагрева, наблюдается большой разброс значений КВФЛ, который мы связываем с недостаточным количеством данных. Анализ литературных данных показал, что разброс значений как размера, так и КВФЛ довольно велик, что свидетельствует о том, что необходимо установить зависимости морфологии и оптических свойств от конкретных параметров синтеза для каждого метода.

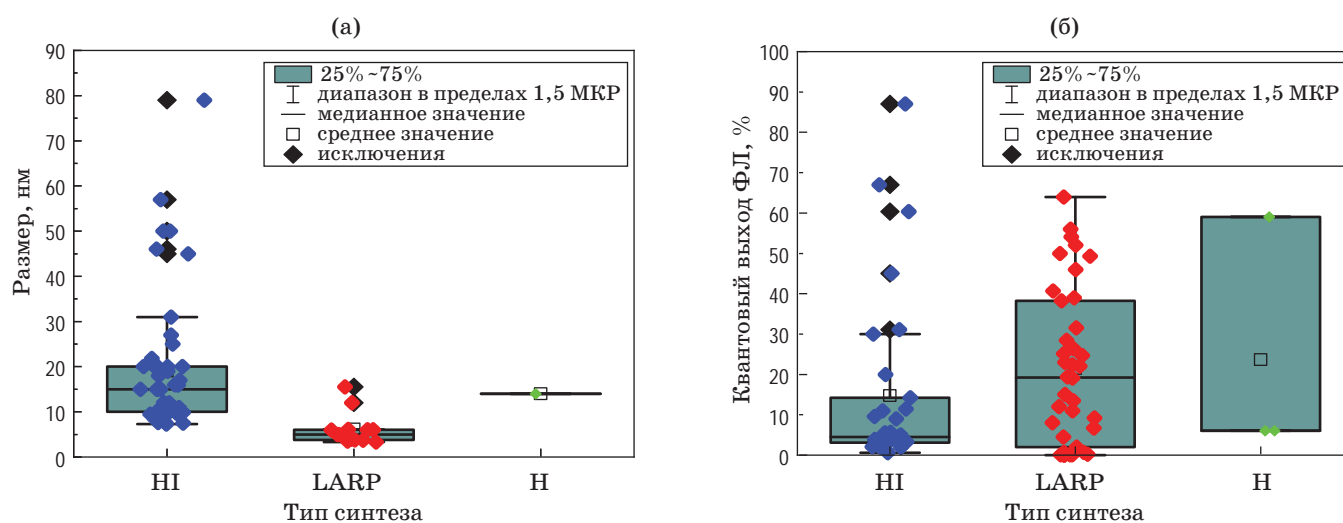


Рис. 3. Зависимости (а) среднего размера и (б) КВФЛ от метода синтеза бПНК: метод горячего впрыска (HI), LARP, метод нагрева (H)

Fig. 3. Dependencies of (a) average size and (б) PLQY on synthesis method of lead-free PNC: hot-injection (HI), LARP, heating-up (H)

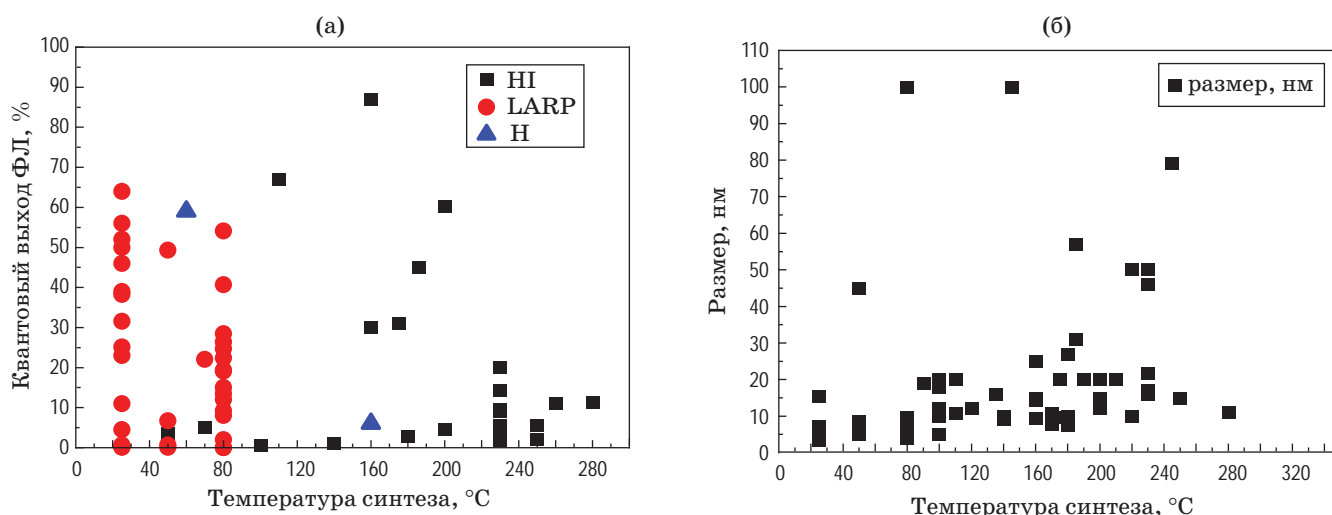


Рис. 4. Зависимости (а) среднего размера и (б) КВФЛ от температуры синтеза бПНК, полученными методом горячего впрыска (HI), LARP, или методом нагрева (H). Комнатная температура принята за 25 °С

Fig. 4. Dependencies of (a) average size and (б) PLQY on reaction temperature for lead-free PNC synthesized by hot-injection (HI), LARP, or heating-up (H). Room temperature is shown as 25 °С

Из рис. 4а видно, что с увеличением температуры реакции средний размер бПНК увеличивается, при этом зависимость КВФЛ является более сложной и отличается от метода к методу. Так, для синтеза бПНК методом LARP используют температуру ниже 100 °С, среднее значение КВФЛ уменьшается с увеличением температуры. Самые высокие значения КВФЛ наблюдаются для бПНК, полученных методом горячего впрыска при температурах 100–200 °С,

в то время как большее количество синтезов было проведено при температуре 230 °С.

Одним из важных параметров синтеза ПНК является тип лиганда, который участвует как в формировании кристаллов, так и в дальнейшей пассивации их поверхности. В большинстве литературных источников приведены синтезы с использованием олеиновой кислоты (oleic acid, OA) и её смесей с олеиламином (oleylamine, OlAm) или октиламином (octylamine, OcAm).

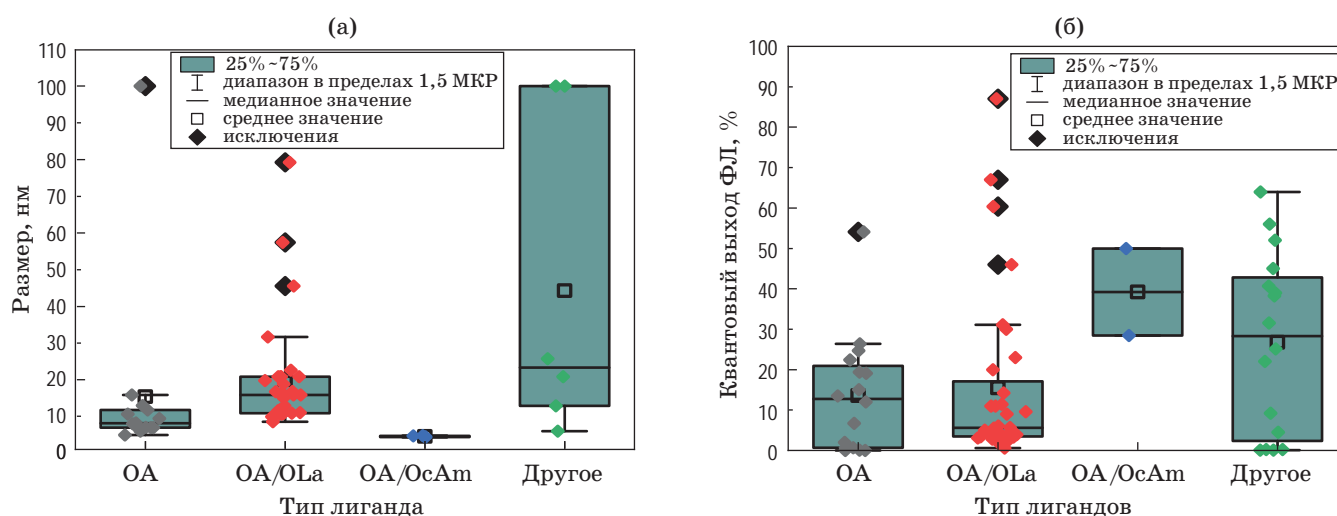


Рис. 5. Зависимости (а) среднего размера и (б) КВФЛ от типа используемых лигандов в синтезе бПНК: олеиновой кислоты (OA), смеси олеиновой кислоты и олеиламина (OA/OlAm), смеси олеиновой кислоты и октиламина (OA/OcAm), остальные лиганды

Fig. 5. Dependencies of (a) average size and (b) PLQY on type of ligands used in synthesis of lead-free PNC: oleic acid (OA), mixture of oleic acid and oleylamine (OA/OlAm), mixture of oleic acid and octylamine (OA/OcAm), others

Зависимости среднего размера и значения КВФЛ для бПНК от типа используемых лигандов приведены на рис. 5.

Видно, что наименьший разброс по размерам бПНК наблюдается для синтезов с использованием только олеиновой кислоты в качестве лиганда, в то время как самый большой разброс по размерам наблюдается для смеси OA/OlAm. В то же время, как показано на рис. 5б, использование смеси лигандов позволяет увеличить значение КВФЛ, что является важным для дальнейшего применения бПНК. Однако установление точных зависимостей параметров морфологии и оптических откликов требует большего количества данных, а также предварительной сортировки литературных источников по химическому составу и структуре бПНК. Такой анализ может быть проведён методами машинного обучения, которые могут включать в себя как сбор, так и сортировку и дальнейший анализ данных с построением моделей предсказания оптических откликов по параметрам синтеза [104,105].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено аналитическое исследование литературных источников в области синтеза бПНК. Были рассмотрены

модели формирования НК и методы их синтеза, которые включают в себя метод горячей инъекции, метод пересадки в присутствии лиганда и метод нагрева. Определено, что формирование бессвинцовых нанокристаллов перовскита происходит по моделям Ла Мера и кластерной модели. Были установлены зависимости среднего размера и КВФЛ от метода синтеза, температуры реакции и типа лигандов, используемых в синтезе бПНК. Было показано, что увеличение температуры реакции приводит к увеличению среднего размера бессвинцовых нанокристаллов перовскита. Было установлено, что для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, полученных методом пересадки в присутствии лигандов, увеличение температуры реакции до 100 °C приводит к незначительному уменьшению значения квантового выхода, в то время как для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, полученных методом горячего впрыска, значение квантового выхода фотолуминесценции практически не зависит от температуры. Было показано, что использование олеиновой кислоты в качестве лиганда приводит к формированию бессвинцовых нанокристаллов перовскита с малым разбросом по размерам, в то время как наибольшие значения квантового выхода фотолуминесценции наблюдались

для бессвинцовых нанокристаллов перовскита, синтезированных в присутствии смеси лигандов. Исходя из анализа литературных источников выяснено, что метод переосаждения в присутствии лигандов является наиболее перспективным для дальнейшего развития, так как он является воспроизводимым, масштабируемым и менее энергоза-

тратным, так как может проходить даже при комнатной температуре. При этом можно получать бПНК с довольно высокими значениями КВФЛ, небольшим разбросом по размерам, а регулирование типов лигандов, используемых во время синтеза, позволит дополнительно улучшить оптические характеристики бПНК.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*. 2013. V. 342. № 6156. P. 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>
2. Swarnkar A., Chulliyil R., Ravi V.K. et al. Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: Luminescence beyond traditional quantum dots // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. № 51. P. 15424–15428. <https://doi.org/10.1002/anie.201508276>
3. Xing G., Mathews N., Sun S. et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ // *Science*. 2013. V. 342. № 6156. P. 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
4. Etgar L., Gao P., Xue Z., et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 42. P. 17396–17399. <https://doi.org/10.1021/ja307789s>
5. Heo J.-M., Cho H., Lee S.-C. et al. Bright lead-free inorganic CsSnBr₃ perovskite light-emitting diodes // *ACS Energy Lett.* 2022. V. 7. № 8. P. 2807–2815. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01010>
6. Dong H., Zhang C., Liu X. et al. Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 3. P. 951–982. <https://doi.org/10.1039/C9CS00598F>
7. Hu F., Zhang H., Sun C. et al. Superior optical properties of perovskite nanocrystals as single photon emitters // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 12. P. 12410–12416. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05769>
8. Ren M., Qian X., Chen Y. et al. Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 426. P. 127848. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127848>
9. Schileo G., Grancini G. Halide perovskites: current issues and new strategies to push material and device stability // *J. Phys. Energy*. 2020. V. 2. № 2. P. 021005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6cc4>
10. Sa R., Zha W., Ma Z., et al. Stable lead-free perovskite solar cells: A first-principles investigation // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. V. 239. P. 118493. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118493>
11. Ushakova E.V., Cherevko S.A., Kuznetsova V.A. et al. Lead-free perovskites for lighting and lasing applications: A minireview // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 23. P. 3845. <https://doi.org/10.3390/ma12233845>
12. Shalan A.E., Kazim S., Ahmad S. Lead-free perovskites: Metals substitution towards environmentally benign solar cell fabrication // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. № 18. P. 4116–4139. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901296>
13. Nasti G., Abate A. Tin halide perovskite (ASnX₃) solar cells: A comprehensive guide toward the highest power conversion efficiency // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. № 13. P. 1902467. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902467>
14. Mehrabian M., Norouzi Afshar E. Improving the efficiency of solar cells based on CsSn_{0.5}Ge_{0.5}I₃ perovskite by using ZnO nanorods // *J. Opt. Technol.* 2022. V. 89. № 5. P. 302. <https://doi.org/10.1364/JOT.89.000302>
15. Meng X., Tang T., Zhang R. et al. Optimization of germanium-based perovskite solar cells by SCAPS simulation // *Opt. Mater. (Amst)*. 2022. V. 128. P. 112427. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112427>
16. Abdelhady A.L., Saidaminov M.I., Murali B. et al. Heterovalent dopant incorporation for bandgap and type engineering of perovskite crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 2. P. 295–301. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02681>
17. Yang Y., Liu C., Cai M., et al. Dimension-controlled growth of antimony-based perovskite-like halides for lead-free and semitransparent photovoltaics // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 14. P. 17062–17069. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c00681>
18. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review // *Monatshefte für Chemie — Chem. Mon.* 2017. V. 148. № 5. P. 795–826. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
19. Akkerman Q.A., Manna L. What defines a halide perovskite? // *ACS Energy Lett.* 2020. V. 5. № 2. P. 604–610. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00039>
20. Zhang J., Yang Y., Deng H. et al. High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots // *ACS Nano*. 2017. V. 11. № 9. P. 9294–9302. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04683>
21. Akkerman Q.A., Martínez-Sarti L., Goldoni L. et al. Molecular iodine for a general synthesis of binary and ternary inorganic and hybrid organic-inorganic iodide nanocrystals // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 19. P. 6915–6921. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03295>
22. Jellicoe T.C., Richter J.M., Glass H.F.J. et al. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. 2016. V. 138. № 9. P. 2941–2944. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13470>
23. Li Y., Vashishtha P., Zhou Z. et al. Room temperature synthesis of stable, printable Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br/I, Br, Br/Cl, Cl) colloidal nanocrystals with near-unity quantum yield green emitters (X = Cl) // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 13. P. 5515–5524. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00280>
24. Yang B., Chen J., Yang S. et al. Lead-free silver bismuth halide double perovskite nanocrystals // *Angew.*

- Chemie. 2018. V. 130. № 19. C. 5457–5461. <https://doi.org/10.1002/ange.201800660>
25. Pecunia V., Occhipinti L.G., Chakraborty A. et al. Lead-free halide perovskite photovoltaics: Challenges, open questions, and opportunities // *APL Mater.* 2020. V. 8. № 10. P. 100901 <https://doi.org/10.1063/5.0022271>
26. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 11. P. 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>
27. Cölfen H., Antonietti M. Mesocrystals and nonclassical crystallization. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008. 276 p. <https://doi.org/10.1002/9780470994603>
28. Peng L., Dutta A., Xie R. et al. Dot-wire-platelet-cube: Step growth and structural transformations in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. № 8. P. 2014–2020. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01037>
29. Su S., Tao J., Sun C. et al. Stable and highly efficient blue-emitting CsPbBr₃ perovskite nanomaterials via kinetic-controlled growth // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 419. P. 129612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129612>
30. Guozhong Cao. Zero-dimensional nanostructures: Nanoparticles // *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology.* 2011. V. 2. P. 61–141.
31. Wang A., Yan X., Zhang M. et al. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs₂SnI₆ nanocrystals via a facile hot-injection process // *Chem. Mater.* American Chemical Society. 2016. V. 28. № 22. P. 8132–8140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01329>
32. Leng M., Yang Y., Zeng K. et al. All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 1. P. 1704446. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704446>
33. Lee D.D.D., Kim M.H., Woo H.-Y.Y. et al. Heating-up synthesis of cesium bismuth bromide perovskite nanocrystals with tailored composition, morphology, and optical properties // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry. 2020. V. 10. № 12. P. 7126–7133. <https://doi.org/10.1039/C9RA10106C>
34. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 6. P. 3692–3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>
35. Veronese A., Patrini M., Bajoni D. et al. Highly tunable emission by halide engineering in lead-free perovskite-derivative nanocrystals: The Cs₂SnX₆ (X = Cl, Br, Br/I, I) System // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 35. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00035>
36. Kim W., Koo B., Ko M.J. et al. Hot-injection synthesis of lead-free pseudo-alkali metal-based perovskite (TlSnX₃) nanoparticles with tunable optical properties // *Front. Mater.* 2023. V. 10. P. 1–8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1298188>
37. Li D., Chen C.-S., Wu Y.-H. et al. Improving stability of cesium lead iodide perovskite nanocrystals by solution surface treatments // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 29. P. 18013–18020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01403>
38. Ghosh S., Nim G.K., Bansal P. et al. Investigating the property of water driven lead-free stable inorganic halide double perovskites // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 582. P. 1223–1230. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.114>
39. Bekenstein Y., Dahl J.C., Huang J. et al. The making and breaking of lead-free double perovskite nanocrystals of cesium silver-bismuth halide compositions // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 6. P. 3502–3508. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00560>
40. Yang P., Liu G., Liu B. et al. All-inorganic Cs₂CuX₄ (X = Cl, Br, and Br/I) perovskite quantum dots with blue-green luminescence // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 82. P. 11638–11641. <https://doi.org/10.1039/C8CC07118G>
41. Kar M.R., Sahoo M.R., Nayak S.K. et al. Synthesis and properties of lead-free formamidinium bismuth bromide perovskites // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 20. P. 100449. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100449>
42. Leng M., Chen Z., Yang Y. et al. Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots // *Angew. Chemie Int.* 2016. V. 55. № 48. P. 15012–15016. <https://doi.org/10.1002/anie.201608160>
43. Leng M., Yang Y., Chen Z. et al. Surface passivation of bismuth-based perovskite variant quantum dots to achieve efficient blue emission // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 9. P. 6076–6083. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03090>
44. Huang H., Li Y., Tong Y. et al. Spontaneous crystallization of perovskite nanocrystals in nonpolar organic solvents: A versatile approach for their shape-controlled synthesis // *Angew. Chemie — Int.* 2019. V. 58. № 46. P. 16558–16562. <https://doi.org/10.1002/anie.201906862>
45. Fan Q., Biesold-McGee G. V., Ma J. et al. Lead-free halide perovskite nanocrystals: Crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties // *Angewandte Chemie — International Edition.* 2020. V. 59. № 3. P. 1030–1046. <https://doi.org/10.1002/anie.201904862>
46. Zhang F., Zhong H., Chen C. et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology // *ACS Nano.* American Chemical Society. 2015. V. 9. № 4. P. 4533–4542. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154>
47. Tsiwah E.A., Ding Y., Li Z. et al. One-pot scalable synthesis of all-inorganic perovskite nanocrystals with tunable morphology, composition and photoluminescence // *Cryst Eng Comm.* Royal Society of Chemistry. 2017. V. 19. № 46. P. 7041–7049. <https://doi.org/10.1039/C7CE01749A>
48. Van Embden J., Chesman A.S.R., Jasieniak J.J. The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals // *Chemistry of Materials.* American Chemical Society. 2015. V. 27. № 7. P. 2246–2285. <https://doi.org/10.1021/cm5028964>
49. Liu Z., Yu Z., Li W., et al. Scalable one-step heating up synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals hole conducting materials for carbon electrode based perovskite solar cells // *Sol. Energy.* Elsevier Ltd. 2021. T. 224. C. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.089>
50. Chigari Swapna Shambulinga, Vidyasagar C.C., Vishwanath C.C., Sanakousar Faniband M., Vinay Kumar B., Raghu A.V. Ultrasonic radiation assisted synthesis of (CH₃NH₃)₂CuCl₄, CH₃NH₃PbCl₃, and CH₃NH₃SnCl₃ perovskites for energy application // *J. Hazard. Mater. Adv.* 2023. V. 12. P. 100368. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100368>
51. Rao L., Tang Y., Song C. et al. Polar-solvent-free synthesis of highly photoluminescent and stable CsPbBr₃

- nanocrystals with controlled shape and size by ultrasonication // *Chem. Mater.* American Chemical Society. 2019. V. 31. № 2. P. 365–375. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03298>
52. Rao L., Ding X., Du X. et al. Ultrasonication-assisted synthesis of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ perovskite nanocrystals and their reversible transformation // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019. V. 10. C. 666–676. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.66>
53. Tang X., Wen X., Yang F. Ultra-stable blue-emitting lead-free double perovskite Cs₂SnCl₆ nanocrystals enabled by an aqueous synthesis on a microfluidic platform // *Nanoscale.* 2022. V. 14. № 47. P. 17641–17653. <https://doi.org/10.1039/D2NR05510D>
54. Phillips T.W., Lignos I.G., Maceiczky R.M. et al. Nanocrystal synthesis in microfluidic reactors: Where next? // *Lab Chip.* Royal Society of Chemistry. 2014. V. 14. № 17. P. 3172–3180. <https://doi.org/10.1039/c4lc00429a>
55. Niu G., Ruditskiy A., Vara M. et al. Toward continuous and scalable production of colloidal nanocrystals by switching from batch to droplet reactors // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry. 2015. V. 44. № 16. P. 5806–5820. <https://doi.org/10.1039/C5CS00049A>
56. Mai H., Li X., Lu J. et al. Synthesis of Layered lead-free perovskite nanocrystals with precise size and shape control and their photocatalytic activity // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 31. P. 17337–17350. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04890>
57. Shen Y., Roberge A., Tan R. et al. Gel permeation chromatography as a multifunctional processor for nanocrystal purification and on-column ligand exchange chemistry // *Chem. Sci.* Royal Society of Chemistry. 2016. V. 7. № 9. P. 5671–5679. <https://doi.org/10.1039/C6SC01301E>
58. Lignos I., Maceiczky R., DeMello A.J. Microfluidic technology: uncovering the mechanisms of nanocrystal nucleation and growth // *Acc. Chem. Res.* American Chemical Society. 2017. V. 50. № 5. P. 1248–1257. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00088>
59. Sadeghi S., Bateni F., Kim T. et al. Autonomous nanomanufacturing of lead-free metal halide perovskite nanocrystals using a self-driving fluidic lab // *Nanoscale.* 2024. V. 16. № 2. P. 580–591. <https://doi.org/10.1039/D3NR05034C>
60. Zhou L., Xu Y.F., Chen B.X. et al. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals // *Small.* 2018. V. 14. № 11. P. 1703762. <https://doi.org/10.1002/smll.201703762>
61. Liu G.-N., Zhao R.-Y., Xu B. et al. Design, synthesis, and photocatalytic application of moisture-stable hybrid lead-free perovskite // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 49. P. 54694–54702. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16107>
62. Wang A., Guo Y., Muhammad F. et al. Controlled synthesis of lead-free cesium tin halide perovskite cubic nanocages with high stability // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 15. P. 6493–6501. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02089>
63. Cheng P., Sun L., Feng L. et al. Colloidal synthesis and optical properties of all inorganic low dimensional cesium copper halide nanocrystals // *Angew. Chemie.* 2019. V. 131. № 45. P. 16233–16237. <https://doi.org/10.1002/ange.201909129>
64. Han P., Mao X., Yang S. et al. Lead-free sodium–indium double perovskite Nanocrystals through doping silver cations for bright yellow emission // *Angew. Chemie.* 2019. V. 131. № 48. P. 17391–17395. <https://doi.org/10.1002/ange.201909525>
65. Xu D., Wan Q., Wu S. et al. Enhancing the performance of LARP-synthesized CsPbBr₃ nanocrystal LEDs by employing a dual hole injection layer // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry. 2020. V. 10. № 30. P. 17653–17659. <https://doi.org/10.1039/D0RA02622K>
66. Sun Q., Ye W., Wei J. et al. Lead-free perovskite Cs₃Bi₂Br₉ heterojunctions for highly efficient and selective photocatalysis under mild conditions // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 893. P. 162326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162326>
67. Wang X., Shen Q., Chen Y. et al. Bright luminescence of Sb doping in all-inorganic zinc halide perovskite variant // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 895. P. 162610. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162610>
68. Ba Q., Kim J., Im H. et al. Modulation of the optical bandgap and photoluminescence quantum yield in pnictogen (Sb³⁺/Bi³⁺)-doped organic–inorganic tin (IV) perovskite single crystals and nanocrystals // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 606. P. 808–816. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.083>
69. Creutz S.E., Crites E.N., De Siena M.C. et al. Colloidal nanocrystals of lead-free double-perovskite (elpasolite) semiconductors: Synthesis and anion exchange to access new materials // *Nano Lett.* American Chemical Society. 2018. V. 18. № 2. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04659>
70. Yao M., Wang L., Yao J. et al. Improving lead-free double perovskite Cs₂NaBiCl₆ nanocrystal optical properties via ion doping // *Adv. Opt. Mater.* 2020. V. 8. № 8. P. 1901919. <https://doi.org/10.1002/adom.201901919>
71. Wang X.-D., Miao N.-H., Liao J.-F., et al. The top-down synthesis of single-layered Cs₄CuSb₂Cl₁₂ halide perovskite nanocrystals for photoelectrochemical application // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 12. P. 5180–5187. <https://doi.org/10.1039/C9NR00375D>
72. Zhou J., An K., He P. et al. Solution processed lead-free perovskite nanocrystal scintillators for high resolution X-ray CT imaging // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. № 11. P. 2002144. <https://doi.org/10.1002/adom.202002144>
73. Hu Q., Niu G., Zheng Z. et al. Tunable color temperatures and efficient white emission from Cs₂Ag_{1-x}Na_xIn_{1-y}Bi_yCl₆ double perovskite nanocrystals // *Small.* 2019. V. 15. № 44. P. 1903496. <https://doi.org/10.1002/smll.201903496>
74. Tran M.N., Cleveland I.J., Pustorino G.A. et al. Efficient near-infrared emission from lead-free ytterbium-doped cesium bismuth halide perovskites // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. № 22. P. 13026–13035. <https://doi.org/10.1039/D1TA02147H>
75. Kaiukov R., Almeida G., Marras S. et al. Cs₃Cu₄In₂Cl₁₃ nanocrystals: A perovskite-related structure with inorganic clusters at a sites // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 1. P. 548–554. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02834>
76. Dai L., Deng Z., Auras F. et al. Slow carrier relaxation in tin-based perovskite nanocrystals // *Nat. Photonics.* 2021. V. 15. № 9. P. 696–702. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00847-2>
77. Levy S., Khalfin S., Pavlopoulos N.G. et al. The role silver nanoparticles plays in silver-based double-perovskite nanocrystals // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 7. P. 2370–2377. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04536>
78. Abfalterer A., Shamsi J., Kubicki D.J. et al. Colloidal synthesis and optical properties of perovskite-inspired cesium zirconium halide nanocrystals // *ACS Ma-*

- ter. Lett. 2020. V. 2. № 12. P. 1644–1652. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00393>
79. Santhana V., Greenidge D.C., Thangaraju D. et al. Synthesis and emission characteristics of lead-free novel Cs₄SnBr₆/SiO₂ nanocomposite // *Mater. Lett.* 2020. V. 280. P. 128562. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128562>
80. Huang J., Lei T., Siron M. et al. Lead-free cesium europium halide perovskite nanocrystals // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 5. P. 3734–3739. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00692>
81. Han X., Liang J., Yang J. et al. Lead-free double perovskite Cs₂SnX₆: Facile solution synthesis and excellent stability // *Small*. 2019. V. 15. № 39. P. 1901650. <https://doi.org/10.1002/sml.201901650>
82. Hai Y., Huang W., Li Z. et al. Morphology regulation and photocatalytic CO₂ reduction of lead-free perovskite Cs₃Sb₂I₉ microcrystals // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. № 6. P. 5913–5917. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00722>
83. Grandhi G., Matuhina A., Liu M. et al. Lead-free cesium titanium bromide double perovskite nanocrystals // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 6. P. 1458. <https://doi.org/10.3390/nano11061458>
84. Yang B., Chen J., Hong F. et al. Lead-free, air stable all inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. V. 56. № 41. P. 12471–12475. <https://doi.org/10.1002/anie.201704739>
85. Peng K., Yu L., Min X., et al. The synthesis of lead-free double perovskite Cs₂Ag_{0.4}Na_{0.6}InCl₆ phosphor with improved optical properties via ion doping // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 891. P. 161978. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161978>
86. Arfin H., Kaur J., Sheikh T. et al. Bi³⁺-Er³⁺ and Bi³⁺-Yb³⁺ codoped Cs₂AgInCl₆ double perovskite near-infrared emitters // *Angew. Chemie — Int.* 2020. V. 59. № 28. P. 11307–11311. <https://doi.org/10.1002/anie.202002721>
87. Qi Z., Fu X., Yang T. et al. Highly stable lead-free Cs₃Bi₂I₉ perovskite nanoplates for photodetection applications // *Nano Res.* 2019. V. 12. № 8. P. 1894–1899. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2454-0>
88. Wu X., Song W., Li Q. et al. Synthesis of lead-free CsGeI₃ perovskite colloidal nanocrystals and electron beam induced transformations // *Chem. — An Asian J.* 2018. V. 13. № 13. P. 1654–1659. <https://doi.org/10.1002/asia.201800573>
89. Zheng W., Sun R., Liu Y. et al. Excitation management of lead-free perovskite nanocrystals through doping // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 5. P. 6404–6410. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c20230>
90. Liga S.M., Konstantatos G. Colloidal synthesis of lead-free Cs₂TiBr_{6-x}I_x perovskite nanocrystals // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. № 34. P. 11098–11103. <https://doi.org/10.1039/D1TC01732B>
91. Cai T., Shi W., Hwang S. et al. Lead-free Cs₄CuSb₂Cl₁₂ layered double perovskite nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 27. P. 11927–11936. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04919>
92. Wang L., Shi Z., Ma Z. et al. Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 5. P. 3568–3576. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00513>
93. Ma Z., Shi Z., Yang D. et al. Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite Cs₃Sb₂Br₉ quantum dots // *ACS Energy Lett.* 2020. V. 5. № 2. P. 385–394. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02096>
94. Liu Y., Jing Y., Zhao J. et al. Design optimization of lead-free perovskite Cs₂AgInCl₆:Bi nanocrystals with 11.4% photoluminescence quantum yield // *Chem. Mater. American Chemical Society*. 2019. V. 31. № 9. P. 3333–3339. <https://doi.org/10.1021/acschemmater.9b00410>
95. Shankar H., Jha A., Kar P. Water-assisted synthesis of lead-free Cu based fluorescent halide perovskite nanostructures // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 1. P. 658–664. <https://doi.org/10.1039/D1MA00849H>
96. Shen Y., Yin J., Cai B. et al. Lead-free, stable, high-efficiency (52%) blue luminescent FA₃Bi₂Br₉ perovskite quantum dots // *Nanoscale Horizons*. 2020. V. 5. № 3. P. 580–585. <https://doi.org/10.1039/C9NH00685K>
97. Ye W., He J., Cao Q. et al. Surfactant free, one step synthesis of lead-free perovskite hollow nanospheres for trace CO detection // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. № 24. P. 2100674. <https://doi.org/10.1002/adma.202100674>
98. Sakai N., Haghighirad A.A., Filip M.R. et al. Solution-processed cesium hexabromopalladate (IV), Cs₂PdBr₆, for optoelectronic applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 17. P. 6030–6033. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b13258>
99. Pal J., Manna S., Mondal A. et al. Colloidal synthesis and photophysics of M₃Sb₂I₉ (M = Cs and Rb) nanocrystals: Lead-free perovskites // *Angew. Chemie Int.* 2017. V. 56. № 45. P. 14187–14191. <https://doi.org/10.1002/anie.201709040>
100. Zhang Y., Yin J., Parida M.R. et al. Direct-indirect nature of the bandgap in lead-free perovskite nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 14. P. 3173–3177. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01381>
101. Liu S., Yang B., Chen J. et al. Efficient thermally activated delayed fluorescence from all inorganic cesium zirconium halide perovskite nanocrystals // *Angew. Chemie Int.* 2020. V. 59. № 49. P. 21925–21929. <https://doi.org/10.1002/anie.202009101>
102. Dahl J.C., Osowiecki W.T., Cai Y. et al. Probing the stability and band gaps of Cs₂AgInCl₆ and Cs₂AgSbCl₆ lead-free double perovskite nanocrystals // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 9. P. 3134–3143. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04202>
103. Xie J.-L., Huang Z.-Q., Wang B. et al. New lead-free perovskite Rb₇Bi₃Cl₁₆ nanocrystals with blue luminescence and excellent moisture-stability // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 14. P. 6719–6726. <https://doi.org/10.1039/C9NR00600A>
104. Timkina Y.A., Tuchin V.S., Litvin A.P. et al. Ytterbium-doped lead-halide perovskite nanocrystals: Synthesis, near-infrared emission, and open-source machine learning model for prediction of optical properties // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 4. P. 744. <https://doi.org/10.3390/nano13040744>
105. Tuchin V.S., Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A. et al. Optical properties prediction for red and near-infrared emitting carbon dots using machine learning // *Small*. 2024. First published 11 Feb. 2024. <https://doi.org/10.1002/sml.202310402>

АВТОРЫ

Юлия Александровна Тимкина — магистр, аспирант и инженер Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 58120142200, <https://orcid.org/0000-0001-5593-8766>, yu.a.timkina@itmo.ru

Иван Дмитриевич Скурлов — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57205182524, <https://orcid.org/0000-0002-3334-8068>, sky_id@itmo.ru

Александр Петрович Литвин — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Key Laboratory of Automobile Materials MOE, School of Materials Science & Engineering, and Jilin Provincial International Cooperation Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Jilin University, Changchun, 130012, China; Scopus ID: 55269778900, <https://orcid.org/0000-0001-5261-3210>, litvin@jlu.edu.cn

Елена Владимировна Ушакова — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; приглашенный доцент кафедры материаловедения и инженерии и Центра функциональной фотоники (CFP), Городской университет Гонконга, SAR Гонконг 999077, КНР; Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

*Статья поступила в редакцию 11.03.2024
Одобрена после рецензирования 13.03.2024
Принята к печати 29.04.2024*

AUTHORS

Yulia A. Timkina — Master's Degree, PhD Student and Research Engineer, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 58120142200, <https://orcid.org/0000-0001-5593-8766>, yu.a.timkina@itmo.ru

Ivan D. Skurlov — PhD in Physics and Mathematics, Head of Laboratory, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57205182524, <https://orcid.org/0000-0002-3334-8068>, sky_id@itmo.ru

Litvin Alexander Petrovich — PhD in Physics and Mathematics, Researcher Key Laboratory of Automobile Materials MOE, School of Materials Science & Engineering, and Jilin Provincial International Cooperation Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Jilin University, Changchun, 130012, China; Scopus ID: 55269778900, <https://orcid.org/0000-0001-5261-3210>, litvin@jlu.edu.cn

Elena V. Ushakova — PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Visiting Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR 999077, P. R. China; Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

*The article was submitted to the editorial office 11.03.2024
Approved after review 13.03.2024
Accepted for publication 29.04.2024*