

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Інститут високих технологій

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії
д.х.н., професор Ігор Володимирович Комаров
Протокол №____ засідання кафедри
Від «__»_____2021 року

**НОВІ ОРГАНІЧНІ ЛІГАНДИ ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ
ПЕРОВСЬКІТНИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК**

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студентки напряму підготовки
102 Хімія
Березовської Юлії Леонідівни

Науковий керівник
Dr. Prof. Maksym V. Kovalenko, ETH
Zürich

Куратор
ВО директора, к.х.н., доцент
Грабчук Галина Петрівна

Оцінка захисту роботи

Київ, 2021 р.

Анотація

Колоїдні нанокристали (НК) свинцевогалідних перовськітів (СПП) є перспективним матеріалом для оптоелектронних застосувань. Основною проблемою перовськітних НК є їхня чутливість до води та багатьох інших полярних розчинників через слабе зв'язування лігандів з поверхнею. У цій роботі були синтезовані нові довголанцюгові гуанідиній-вмісні ліганди, які використовувались у синтезі CsPbBr₃ НК. Новий синтетичний підхід простий і не вимагає попереднього приготування складних прекурсорів. Гуанідин є ідеальною альтернативою первинним іонам амонію через його термодинамічну стабільність, високу основність, і можливість утворювати множинні водневі зв'язки. Ці ліганди показали підвищення резистентності CsPbBr₃ НК до наявності вологи та полярних розчинників. CsPbBr₃ НК вкриті гуанідинієвими лігандами є колоїдно стабільними та не деградують протягом тривалого часу (не менше 6 місяців) в умовах навколишнього середовища.

Lead halide perovskites (LHPs) nanocrystals (NCs) is a promising material for optoelectronic applications. Main problem of LHPs is sensitivity to polar solvents and humidity caused by loose ligand binding to the surface. In this work were synthesized novel guanidinium-based long chained ligands, which were used in the synthesis of CsPbBr₃ NCs. New synthetic approach is simple and do not require previous preparation of complicated precursors. Guanidinium is an ideal alternative to the primary ammonium ions due to its thermodynamic stability, high basicity, and multiply strong hydrogen-bonding capabilities. These ligands had shown the increase of the CsPbBr₃ NC resistance to humidity and the polar solvents. Guanidinium-capped CsPbBr₃ NCs are colloidal stable and nondegradable under ambient conditions at least 6 months.

Зміст

ВСТУП	5
Розділ 1. Огляд літератури	6
1.1 Квантові точки	6
1.2 Поверхневі стани	8
1.3 Перовськітні сполуки	9
1.4 Толерантність до дефектів	9
1.5 Роль лігандів	13
Розділ 2. Практична частина	17
2.1. Включення гуанідинію	17
2.2. Синтез лігандів	18
2.3. Синтез CsPbBr ₃ НК	22
Розділ 3. Експериментальна частина	32
Висновки	34
Джерела літератури	35
Список скорочень	38
ДОДАТОК	39

ВСТУП

Колоїдні нанокристали (НК) свинцевогалідних перовськітів (СГП) ($APbX_3$; $A = Cs$, метиламоній, формаїдіній; $X = Cl, Br, I$) - це нові напівпровідникові НК, які мають як унікальні оптичні характеристики, так і певні проблеми. Толерантність до дефектів, покращені характеристики фотолюмінесценції, вузькі смуги випромінювання, високі квантові виходи фотолюмінесценції (PLQY), можливість легко змінювати довжину хвилі випромінювання та легкий синтез роблять перовськітні НК привабливими для класичних джерел світла (в LCD- та LED дисплеях, лазерах, сцинтиляторах), а також як однофотонні джерела. Перовськітні НК також розглядаються як перспективні поглиначі світла для сонячних елементів і фотодетекторів. Поверхневі електронні пастки напівпровідникових НК є домінуючим фактором, що визначає оптичні та електронні характеристики окремих НК та їх угруповання. Поверхня поділу між неорганічним ядром НК та органічним середовищем (ліганди, розчинник) є надзвичайно важливим для всього життєвого циклу напівпровідникового НК: від його нуклеації та росту до інтеграції в пристрої.

Хімія поверхні СГП НК значно відрізняється від звичайних напівпровідникових НК, головним чином завдяки їх іонному зв'язку та низькій енергії решітки в ядрі НК. Найбільшою проблемою є чутливість перовськітних НК до води та багатьох інших полярних розчинників через їх кінцеву розчинність в них та слабе зв'язування лігандів з поверхнею. Це є основною перешкодою для інтенсивного вивчення, обробки та застосування перовськітних НК. Саме тому, ці труднощі намагаються усувати шляхом поміркованого вибору розчинників, лігандів та інших домішок в протоколах синтезу та виділення. Альтернативно, НК-плівки можуть піддаватися різноманітним методам стабілізації поверхні та інкапсуляції.

Ключові слова: НК-плівки, квантові виходи фотолюмінесценції, однофотонні джерела.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1 Квантові точки

Квантові точки (КТ) – напівпровідникові НК з розмірами 1 – 20 нм. Вони можуть складатись як з одного елемента, так і бути у вигляді сполук; мати різні розміри та форми (Рис. 1). КТ проявляють багато цікавих властивостей, таких як високий квантовий вихід (PLQY), широкий спектр збудження, вузький спектр люмінесценції та ін. Використання КТ вимагає належного контролю їх синтезу та структури, оскільки їх властивості визначаються такими факторами, як розмір; форма; наявність дефектів, домішок; кристалічність. Залежність від розміру полягає в двох факторах: зміна співвідношення поверхні до об'єму з розміром НК та ефект квантової локалізації.

Сьогодні ці НК зазвичай виготовляються у вигляді колоїдів, суспендованих у розчині, або у вигляді епітаксійних структур, вирощених на твердих кристалічних субстратах (рис. 1).¹ Епітаксійні нанокристали можуть бути відтворені з великим різноманіттям форм і розмірів за звичайними шаблонами та безпосередньо включені в оптоелектронні пристрої. Однак методи колоїдного розчину забезпечують винятковий контроль над розміром, монодисперсністю та формою НК. Ці НК, як правило, вкриті моношаром поверхнево-активних речовин і продемонстрували можливість використання в оптоелектронних пристроях та у вигляді біомолекулярних кон'югатів. Колоїдні напівпровідникові НК в значній мірі дозволили фізично зрозуміти властивості, що залежать від розміру, і каталізували широке використання частинок нанометрового розміру.

Для ізольованих атомів не існує найближчих сусідніх взаємодій, саме тому спостерігаються вузькі піки люмінесценції. НК, навідміну від простої молекули, що містить декілька атомів, складається зі $10^2 - 10^4$ атомів, та має відмінні оптичні властивості від крупнокристалічних осадів.

Найбільш унікальною властивістю КТ є квантова локалізація, яка змінює густину квантових станів біля країв забороненої зони. КТ лежать між

дискретними атомними та крупнокристалічними матеріалами. Ефекти квантової локалізації спостерігаються, коли розмір достатньо малий, щоб відстань між енергетичними рівнями нанокристалу перевищувала kT (де k - постійна Больцмана, а T - температура). Різниця в енергії $>kT$ обмежує рухливість електронів і дірок у кристалі. Короткохвильовий зсув (збільшення) енергії забороненої зони, коли діаметри НК нижче конкретного значення і залежить від типу напівпровідника – одна з багатьох властивостей, які виявляють залежність від розміру в КТ. Це називається ефектом квантової локалізації. Цей ефект дозволяє змінювати енергію зони зі зміною розміру КТ. Енергія забороненої зони також залежить від складу напівпровідника.²

Найбільше досліджень сьогодні спрямовані на використання унікальних властивостей КТ в таких пристроях як світло випромінюючі діоди, сонячні елементи та біомаркери. Можливість синтезувати КТ з невеликим розкидом за розмірами та високим квантовим виходом зробили їх такою привабливою альтернативою органічним барвникам.

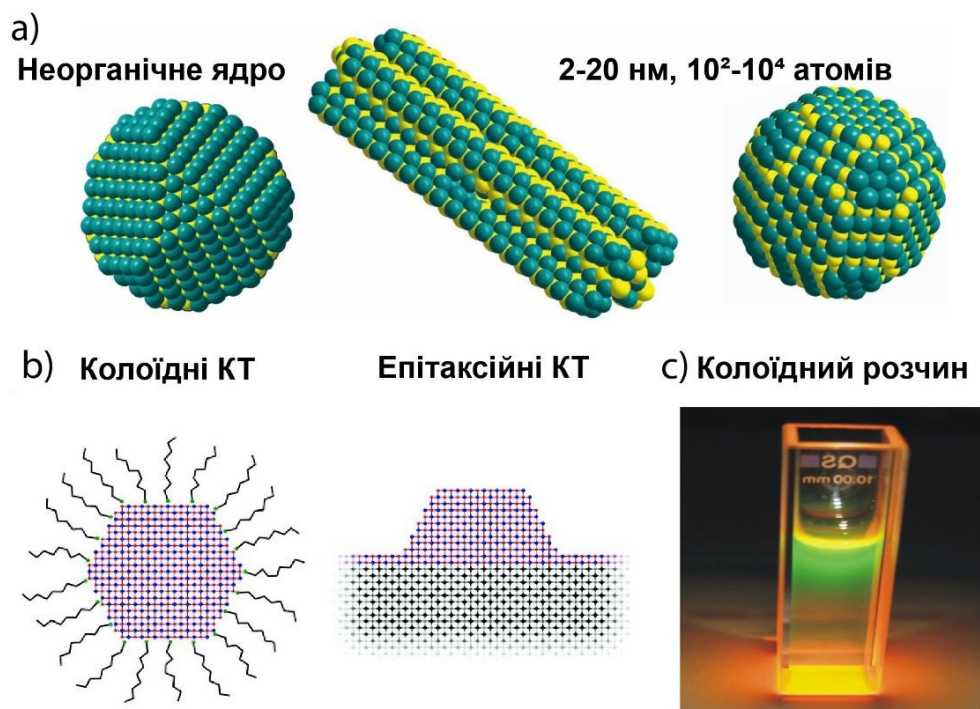


Рис. 1. а) Схематичне зображення КТ різної форми та організації; б) схематичне зображення колоїдних та епітаксійних КТ¹; в) фотографія

колоїдного розчину CdTe НК під дією УФ випромінювання. (а,с) надано
Maksym V. Kovalenko

1.2 Поверхневі стани

Використання КТ вимагає контролю їх синтезу та структури, адже їхні властивості визначаються такими факторами, як розмір, форма, кристалічна структура, домішки та дефекти. Значний вплив на оптичні властивості КТ мають квантові стани на поверхні, що називаються поверхневими станами (ПС). Причиною цього є велике співвідношення поверхні до об'єму КТ. Наприклад, майже 15% атомів 5-ти нанометрових НК CdS знаходяться на поверхні. Таке співвідношення поверхні до об'єму може спричинити підвищену або занижену швидкість передачі фотогенерованих носіїв заряду через високу густину ділянок поверхні. ПС можуть впливати на оптичне поглинання, квантову ефективність, інтенсивність випромінювання та інші спектральні властивості, а також на стабільність КТ.

Поверхневі стани виникають з вільних зв'язків реконструйованої або нереконструйованої поверхні, а також через відхилення від стехіометрії або наявність пустот. Енергетичні рівні таких ПС знаходяться в межах забороненої зони КТ, тому вони можуть вловлювати носії заряду і призводити до випромінюючої або невипромінюючої рекомбінації електрон-діркових пар.² Місця на поверхні КТ де відбуваються такі процеси називають поверхневими пастками (Рис. 2). При потраплянні носіїв зарядів в таку пастку означає, що вони більше не беруть участі в транспорті заряду.

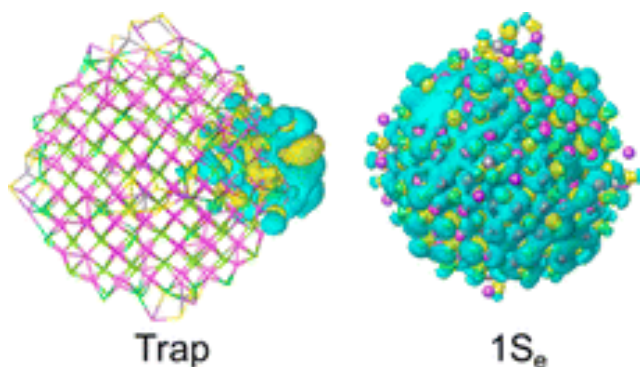


Рис. 2. DFT-модель просторового розподілу пасток та електронних станів в моделі 2,5 нм НК CdSe вкритих тіостанатами.³

1.3 Перовськітні сполуки

Перовськіти – клас сполук з кристалічною структурою аналогічною до CaTiO_3 , яка вперше була відкрита Левом Перовським і названа в честь нього. Загальна формула перовськітних сполук ABX_3 , де А – катіон, В – іон металу та Х – аніон (зазвичай оксид або галід) (Рис. 3).

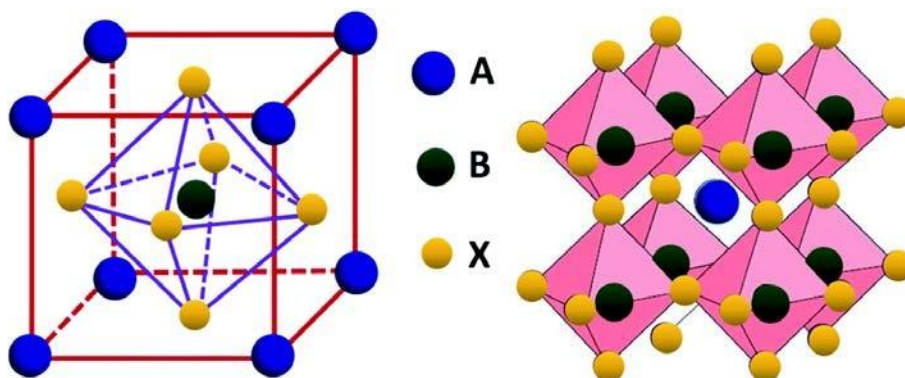


Рис. 3. Типова кристалічна структура перовськітних сполук ABX_3 .⁴

Неорганічні перовськіти зі стехіометрією CsPbX_3 відомі з 19го сторіччя², проте лише в 1950ому році було повідомлено про їх кристалічну структуру та напівпровідникові властивості. Пізніше також були відкриті їх органічні аналоги MAPbX_3 (МА-метиламоній) та FAPbX_3 (ФА- формамідиній). А от власне синтез неорганічних СГП НК вперше був опублікований в 2015-ому році.⁵

Успіх, досягнутий з іншими напівпровідниковими НК, такими як CdSe або InP, підштовхнув до дослідження перовськітних НК. Мотивацією подальшого вивчення стали простий метод синтезу, доступність вихідних матеріалів та сильна яскравість перовськітних НК в поєднанні з легко варіюючою довжиною хвилі. Навідміну від інших напівпровідникових НК, перовськітні НК, завдяки своїй іонній природі, легко утворюються з високою кристалічною впорядкованістю навіть за низьких температур.

1.4 Толерантність до дефектів

В результаті десятиліть досліджень Si, CdTe, GaAs та інших традиційних напівпровідників вважається, що матеріали для фотовольтаїки потребують наднизького вмісту домішок та кристалічних дефектів, так як вони діють як допанти чи електронні пастки.

Для використання КТ необхідно досягти стабільного випромінювання з високим квантовим виходом. Як обговорювалося вище, поверхневі дефекти в КТ діють як тимчасові "пастки" для електрона, дірки чи екситонів, гасячи випромінювальну рекомбінацію та зменшуючи квантові виходи. Тому обмеження або пасивація поверхні має вирішальне значення для розвитку фотостабільних КТ.

Напівпровідникові НК, як правило, приймають таку ж кристалічну структуру, що і їх крупнокристалічних аналоги. На поверхні кристала періодичність різко припиняється, в результаті чого поверхневі атоми мають нижче координаційне число, ніж внутрішні атоми. Такі незакінчені зв'язки призводять до виникнення незв'язуючих поверхневих орбіталей, які спрямовані подалі від поверхні. Такі орбіталі локалізовані і несуть незначний негативний або позитивний заряд. Якщо енергія незв'язуючої поверхневої орбіталі знаходиться в напівпровідниковій зоні, електрони та дірки можуть потрапити на поверхню кристала.¹

Наприклад, у квантових точках CdSe незв'язуючі орбіталі Cd виступають як електронні пастки, тоді як незв'язуючі орбіталі Se діють як діркові пастки. Крім того, поверхневі дефекти в кристалічній структурі можуть виступати в якості пасток носіїв заряду.⁶

Ідеально пасивована поверхня КТ має всі незакінчені зв'язки насиченими і, отже, не виявляє поверхневих станів. У напівпровідникових сполуках, якщо аніонні незакінчені зв'язки на поверхні не пасивуються, очікується смуга поверхневих станів у забороненій зоні трохи вище краю валентної зони. Однак при пасивації аніонів катіонами на поверхні також залишаться незакінчені зв'язки, які ведуть до широкої смуги поверхневих станів трохи нижче краю

зони провідності. Тому поверхнева модифікація КТ є дуже вимогливою і, як правило, здійснюється шляхом нанесення на КТ органічного або неорганічного покривного шару.

Захоплення носія заряду на КТ збільшує ймовірність непроменевої рекомбінації, що зменшує квантовий вихід флуоресценції. Зв'язані з поверхнею органічні ліганди зазвичай використовуються для координації з поверхневими атомами, що мають зменшене координаційне число, з метою пасивації поверхневих пасток.²

Основною проблемою використання органічних лігандів для пасивації поверхневої пастки з квантовими точками є труднощі одночасної пасивації як аніонних, так і катіонних поверхневих пасток. Стерична перешкода між об'ємними органічними лігандами призводить до неповного покриття поверхні та непасивованих незв'язуючих орбіталей. Нарощування епітаксіальних неорганічних напівпровідникових оболонок на квантових точках пригнічує фотоокислення і забезпечує пасивацію як аніонних, так і катіонних поверхневих затриманих станів. Оскільки фотогенеровані носії заряду з меншою ймовірністю потрапляють в пастку, збільшується ймовірність розпаду екситонів через випромінювальний шлях.^{1,6}

Одним із методів, що застосовуються для підвищення ефективності та яскравості напівпровідникових НК, є нарощування навколо них оболонок іншого напівпровідникового матеріалу з більшою шириною забороненої зони. Ці частинки з невеликими ділянками одного матеріалу, вбудованого в інший із шириною забороненою зоною, відомі як core-shell КТ. Наприклад, КТ з CdSe ядром та ZnS на поверхні демонструють PLQY понад 50%. Покриття квантових точок оболонками покращує квантовий вихід за рахунок пасивування нерадіаційних рекомбінації, а також робить їх більш стійкими до умов виготовлення різних приладів. Цей метод широко використовували як спосіб регулювання фотофізичних властивостей квантових точок.

СГП відрізняються тим, що фотовольтаїчні пристрої на їх основі можуть виготовлятися з полікристалічних плівок, виготовлених з прекурсорів технічної чистоти, при низьких температурах, на повітрі та зазвичай містити надвисоку густину точкових дефектів, таких як вакансії. В той же час, вони є яскравими джерелами випромінювання без епітаксійної пасивації поверхні. Така толерантність до дефектів є поєднанням декількох факторів.⁷

По-перше, типовими точковими дефектами, що наявні в CsPbBr₃ НК, є вакансії (переважно в А- та Х-положеннях, Рис. 4) з достатньо низькою енергією утворення. Дефекти за участі домішкових або дислокованих атомів, що утворюють глибокі пастки в електронній структурі, майже відсутні, адже іони в перовськітній кристалічній ґратці енергетично складно замінити.

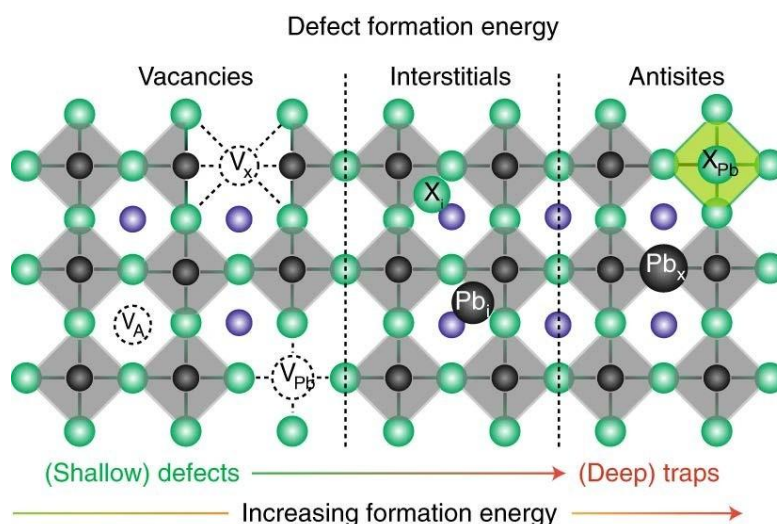


Рис. 4. Типові точкові дефекти в СГП в порядку зростання енергії формування та їх глибини в забороненій зоні.⁷

По-друге, «поверхневі» пастки, утворені вакансійними дефектами, зумовлені унікальністю зв'язків у свинцевогалідних перовськітах.

У звичайних напівпровідниках, таких як халькогеніди кадмію, заборонена зона утворюється між зв'язуючою (σ) та розпушуючою (σ^*) орбіталями. У СГП заборонена зона утворюється між двома розпушуючими орбіталями (Рис. 5). Таким чином, дефектні стани (вакансії) будуть утворювати лише неглибокі пастки або будуть знаходитись в зоні провідності або

валентності, а отже, не будуть сильно впливати на радіаційну рекомбінацію та інші оптичні властивості.⁷

Поверхню перовськітних НК, яка містить велику кількість обірваних зв'язків, можна уявити у вигляді площини вакансій. Тому така поверхня повинна проявляти таку ж поведінку, як вакансії. Це пояснює спостереження в перовськітних НК високих квантових виходів (PLQY) без нарощування епітаксійної оболонки. Однак слід також зазначити, що СГП НК не є повністю бездефектними, оскільки PLQY зазвичай повідомляється в діапазоні 80–95% у зелено-червоній області та до 10–20% в синьому діапазоні (близько 400 нм - тобто CsPbCl₃). Проте ці значення значно перевищують будь-який інший непасивований матеріал КТ в тому ж діапазоні довжин хвиль.

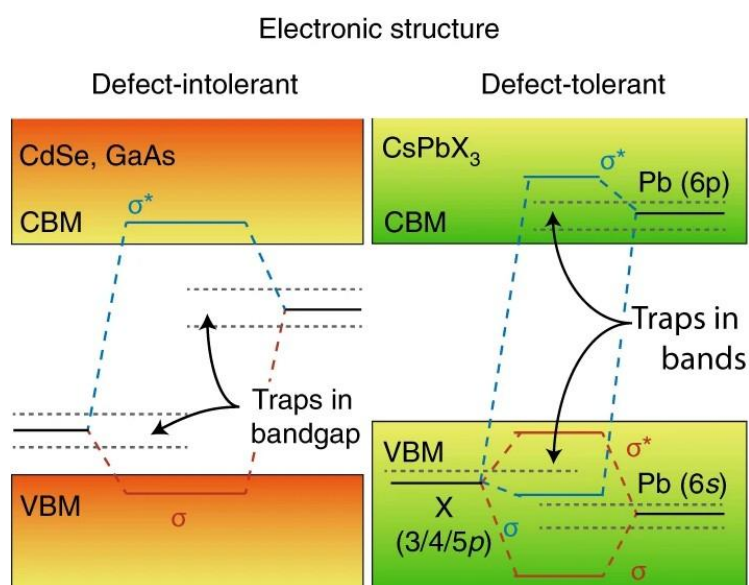


Рис. 5. Схематичне зображення електронної зонної структури типових дефект-нетолерантних напівпровідників (зліва) та свинцевогалідних перовськітів (справа).⁷

1.5 Роль лігандів

Комплекси нанокристалів-лігандів - це нанометрові фрагменти об'ємних неорганічних кристалів, стабільно координованих моношаром органічних молекул на поверхні, які широко відомі як колоїдні нанокристали.⁸

Неорганічне ядро відповідає за розмір та форму НК, в той час як ліганди беруть на себе відповідальність за колоїдну стабільність та функції НК.

Ліганди відіграють значну роль у вивченні НК. Вони можуть як вводитись в синтез, так і додаватись постсинтетичними методами, що в хімії поверхонь має назву лігандообмін. Вибір лігандів, що додаються під час синтезу НК, також може визначати їх кінцевий розмір та форму, а от ліганди, додані після синтезу, можуть як додавати нових властивостей, так і покращувати стабільність НК.⁹

Хімія поверхні CsPbBr_3 НК залишається докінця невивченою, що призводить до труднощів у розробці ефективних процедур ізоляції та очищення НК зі збереженням вражаючих фотолюмінесцентних властивостей. Порівняно з класичними халькогенідними КТ, CsPbX_3 НК мають більш іонну природу, а взаємодія з лігандами, що покривають нанокристали, також є більш іонною та нестійкою.

Припускається, що НК складаються з CsPbX_3 ядра, PbX_2 внутрішньої та CsX зовнішньої оболонки (де X – галоген). Для реалістичної НК, що вимагає колоїдної стабільності, CsX зовнішній шар зазвичай замінюють або парами лігандів $\{\text{AX}'\}$, де A = катіонний ліганд (наприклад, олеїламмоній) та X' = аніонний ліганд (наприклад, бромід, олеат) відповідно, або віднедавна також цвіттеріонними лігандами $\{\text{AX}'\}$, наприклад, сульфобетаїнами або лецитином (Рис. 6).¹⁰

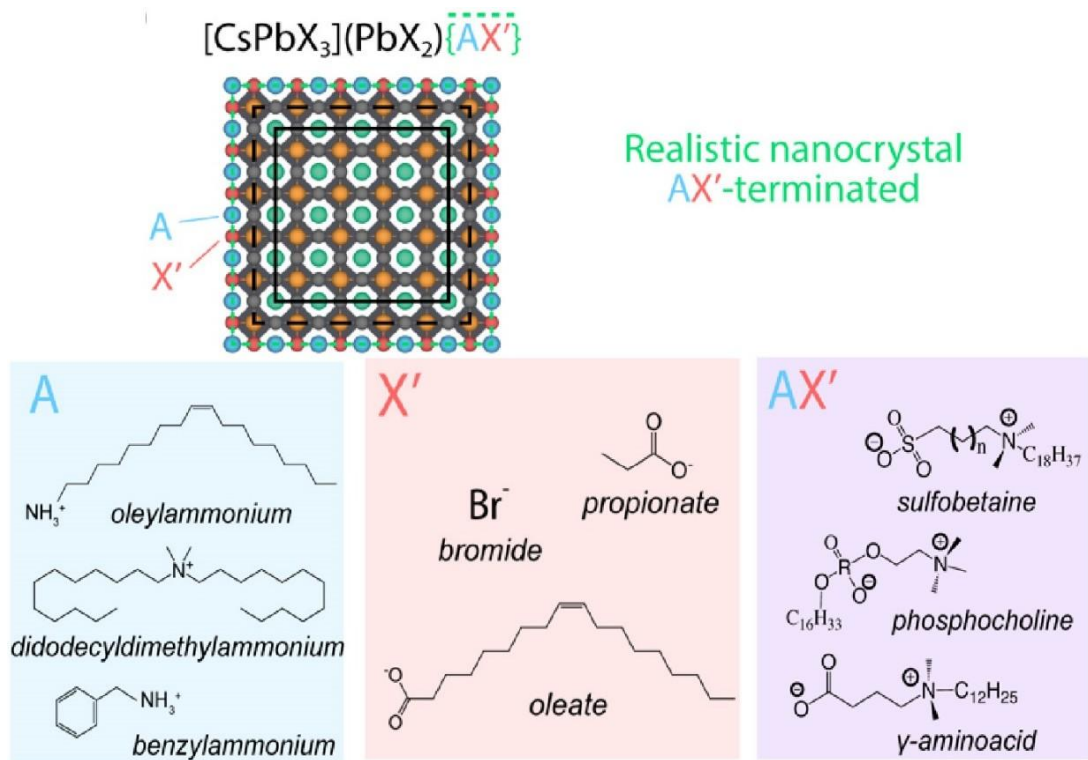


Рис. 6. Схематичне зображення реалістичної одиночної AX'-координованої CsPbX₃ НК та ліганди, що використовуються для координації поверхні НК.¹⁰

Між лігандами, зазвичай парою, що складається з аніона (Br⁻ або олеату, OA⁻) і катіону (олеїламмоній, OAmH⁺), і протилежно зарядженим іоном на поверхні НК існує дуже динамічний зв'язок (Рис. 7). Разом із взаємною рівновагою між іонізованою та молекулярною формами цих лігандів (OA⁻ + OLAN⁺ ⇌ OLA + OAH або OLAN⁺ + Br⁻ ⇌ OLA + HBr), ця динаміка спричиняє швидку десорбцію захисної лігандної оболонки. Отже, коли для ізоляції нанокристалів додають полярні розчинники, часто спостерігається втрата колоїдної стабільності CsPbX₃ НК та швидке зменшення PLQY. Це врешті-решт також призводить до втрати структурної цілісності, тобто перетворення НК у крупнокристалічні матеріали.¹¹

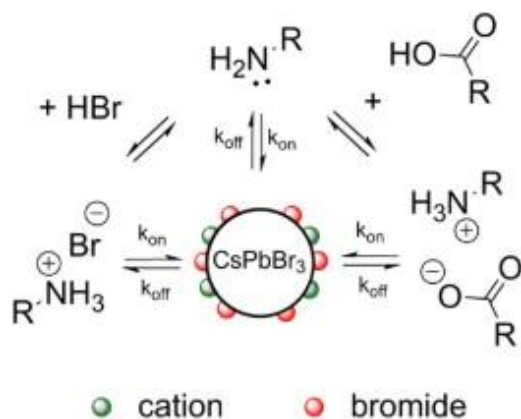


Рис. 7. Схематичне зображення стабілізації динамічної поверхні олеїламоній бромідом, олеатом олеїламонію та олеїламіном зі відображенням відповідних кислотно-основних рівноваг.¹¹

Дослідження на прикладі CsPbBr₃ НК показали, що позбавлення від поверхневих пасток потребує відновлення всіх пошкоджених октаедрів PbX₆ і встановлення стійкої зовнішньої оболонки AX' з катіонними (A) та аніонними (X') лігандами, що утворюють структуру НК. Відновлення галоген-збагаченої структури (коли X' відповідає X) показало збільшення PLQY до 90-100% та поліпшення загальної стійкості CsPbBr₃ НК.¹⁰

Наразі стратегії вирішення таких проблем включають вбудовування НК у тверду матрицю або використання додаванням надлишкових лігандів під час промивки колоїдних розчинів НК.

Розділ 2. Практична частина

2.1. Включення гуанідинію

Органо-неорганічні СГП широко досліджуються завдяки своїм вражаючим оптичним та напівпровідниковим властивостям, а також можливістю до багатьох змін в структурі.

Як вище зазначалось, ліганди для перовськітних НК повинні містити як катіонні, так і аніонні групи. Гуанідиній - молекула, що має делокалізований позитивний заряд через кон'югацію між подвійним зв'язком і електронними парами азоту. Саме така особливість дає можливість утворювати множинні водневі зв'язки, що в нашому випадку може сприяти сильнішому кріпленню ліганду до поверхні НК.

Раніше було досліджено вплив включень гуанідинієвого катіону в кристалічну ґратку СГП. Проте цей вплив досліджувався лише на 2D перовськітах, адже катіон гуанідинію є достатньо великим і саме тому він не може вбудуватись в 3D-кристалічну ґратку між октаєдрами PbX_6 , що зазвичай сприяє формуванню 2D структур із стехіометрією A_2PbX_4 . В такій структурі присутній лише 1 шар PbX_6 октаєдрів, що ділять 4 свої кути катіоном А, який утворює міжшаровий простір (Рис. 8). У дослідженні було доведено, що включення гуанідинію покращують стабільність сполук, завдяки Ван дер Вальсовим взаємодіям між самими катіонами та гідроген-галогеновим зв'язкам між катіонами гуанідинію та галогенід іонами з різних шарів. Також було помічено підвищення термостабільності таких сполук, сильна квантова локалізація та вузький спектр люмінесценції.¹² Також додавання іонів гуанідинію було використано для вдосконалення характеристик сонячних елементів.¹³

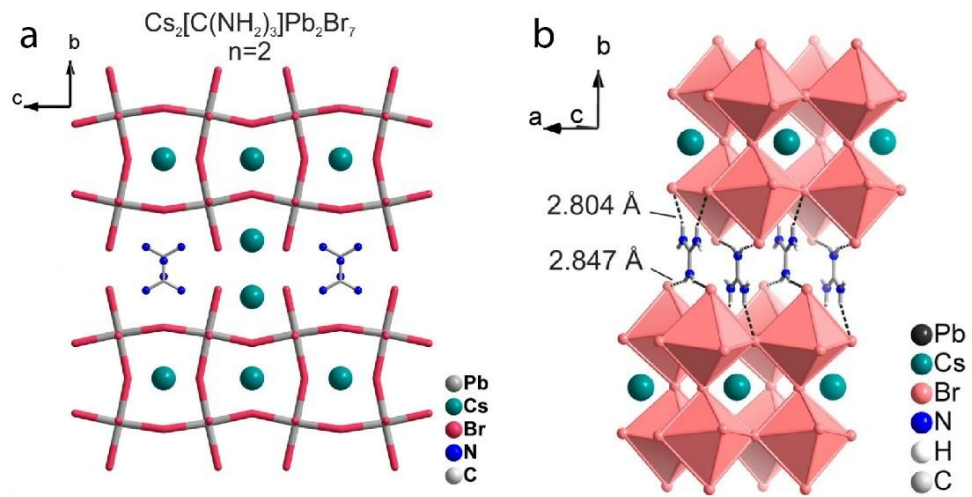


Рис. 7. (a) Кристалічна структура 2D $\text{Cs}_2[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Pb}_2\text{Br}_7$ перовскітів. (b) водневі зв'язки між протонами катіонів гуанідинію та бромідами двовимірних шарів $\text{Cs}_2[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Pb}_2\text{Br}_7$.¹²

Перовськітні сполуки з 3D структурою та стехіометричною формулою APbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}$ або їх суміші) формуються коли катіон A є досить маленьким ($\text{A} = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$). Саме тому було вирішено дослідити вплив гаунідінієвих катіонів у складі лігандів на CsPbBr_3 НК зі збереженням їх кристалічної структури.

2.2. Синтез лігандів.

Як вже згадувалось раніше, ліганди на поверхні НК відіграють важливу роль. На даний момент, було проведено багато досліджень, як теоретичних так і практичних, щодо вивчення якими саме мають бути ліганди на поверхні СГП НК. Дизайн лігандів є складним процесом, адже саме від них залежить стабільність і характеристики НК. Деколи ліганди можуть бути однією органічною молекулою, а іноді у вигляді суміші. Так, наприклад, в 2015ому році вперше було синтезовано CsPbBr_3 НК із використанням суміші олеїламіну (OAm) та олеїлової кислоти (OAc), як ліганди.⁵

Ліганди для неорганічних напівпровідникових НК складаються зі зв'язуючої групи, довгого органічного, зазвичай аліфатичного, хвоста (скелет ліганду) та замісників (різноманітні можливі відгалуження) (Рис. 8).¹⁴

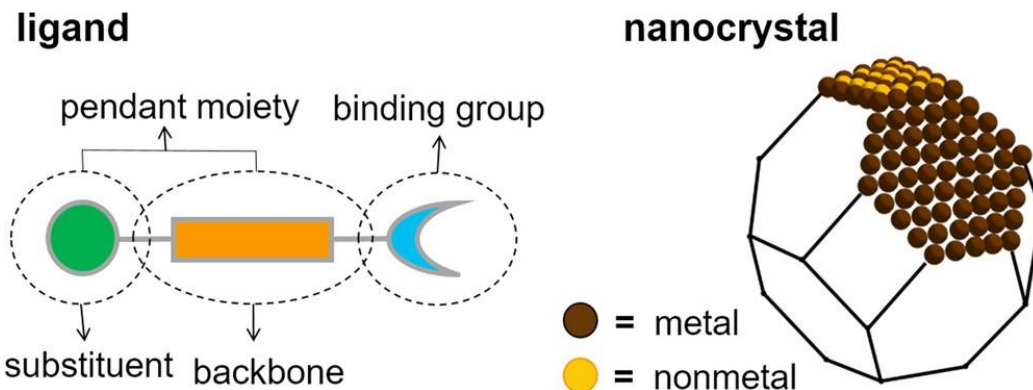


Рис. 8. Схематичне зображення структури ліганду, що виділяє його основні компоненти: зв'язуючу групу та підвісний фрагмент, останній утворений хребтом, що несе функціональні замісники. Представлений також нанокристал з кубічною кристалічною структурою, що виявляє як стехіометричні, так і нестехіометричні грані.¹⁴

Саме тому було обрано синтезувати довголанцюгові гуанідинієві сполуки з різною довжиною ланцюга.

В літературі є багато різноманітних прикладів синтезу гуанідинієвих сполук, проте більшість з них є багатостадійними та складними методиками. Наприклад, з N-Вос захищених гуанідинієвих реагентів можна отримати ациклічні гуанідіни з високими виходами. Проте, самі реагенти синтезують в декілька стадій з невеликими виходами (Схема 1).¹⁵⁻¹⁷ До того ж результуючий продукт потребує зняття -Вос захисної групи, що в нашому випадку також є мінусом, адже найкращим способом зняття Вос-групи є реакція з HCl. В результаті отримана гідрохлоридна сіль потребує заміни Cl⁻ на інші галогени (Br⁻, I⁻), що не можливо провести кількісно та легко проконтролювати спектрально. В нашому випадку це може стати проблемою тому що довжина хвилі люмінесценції CsPbX₃ НК залежить від галогенідного складу в структурі, а отже домішки інших галогенів можуть вступати в реакцію і створювати сполуки з невідомим нам стехіометричним вмістом.

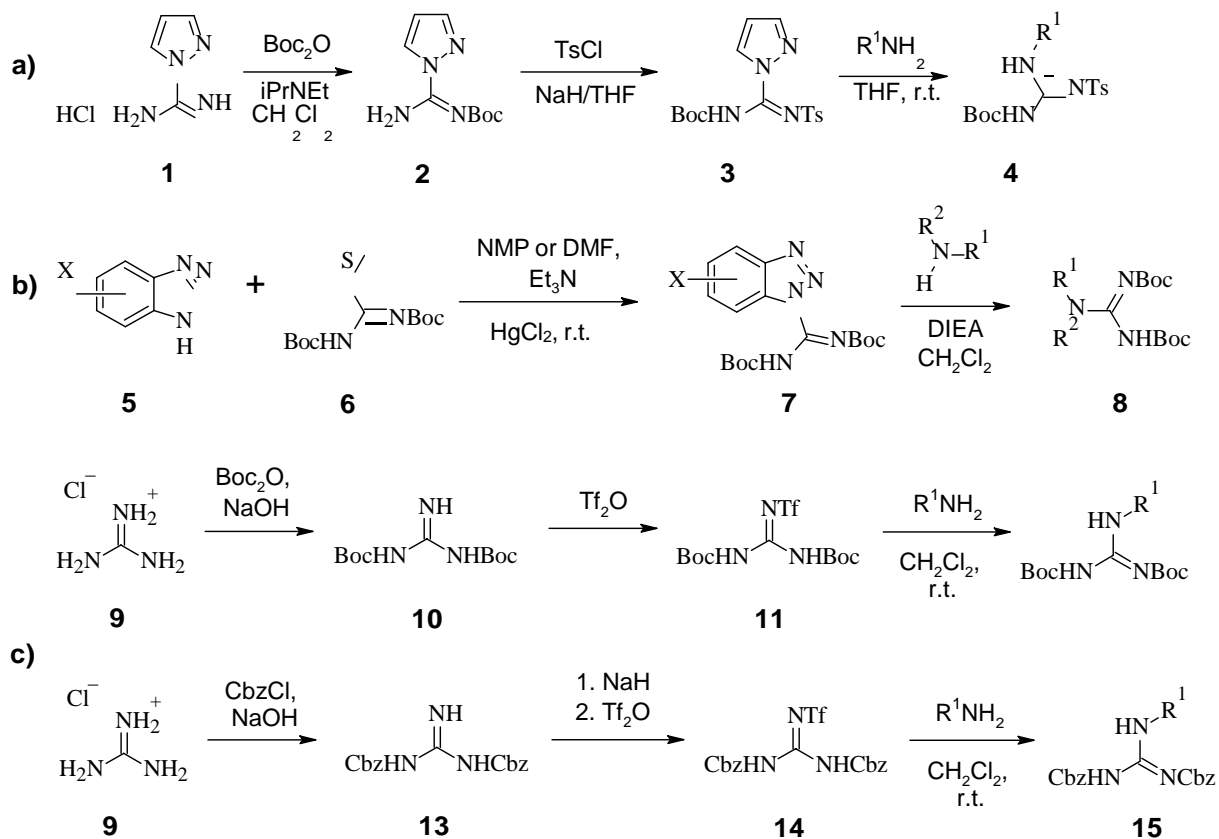


Схема 1

В 2014ому році був опублікований одностадійний синтез таких молекул за допомогою реакції амінів з сіллю *S*-алкіл ізотіосечовини (17) (Схема 2a).¹⁸ продуктом такої реакції є довголанцюгова гуанідінієва сіль (18). Солі *S*-алкіл ізотіосечовини є комерційно доступними або може бути синтезована алкілюванням тіосечовини (19) в одну стадію з високими виходами (Схема 2b). Окрім доступності реагентів, простоти виконання та високих виходів у цього синтезу є ще одна перевага – можливість отримувати гідробромідні та гідройодидні солі без додаткових синтетичних кроків, а простою зміною солі *S*-алкіл ізотіосечовини.

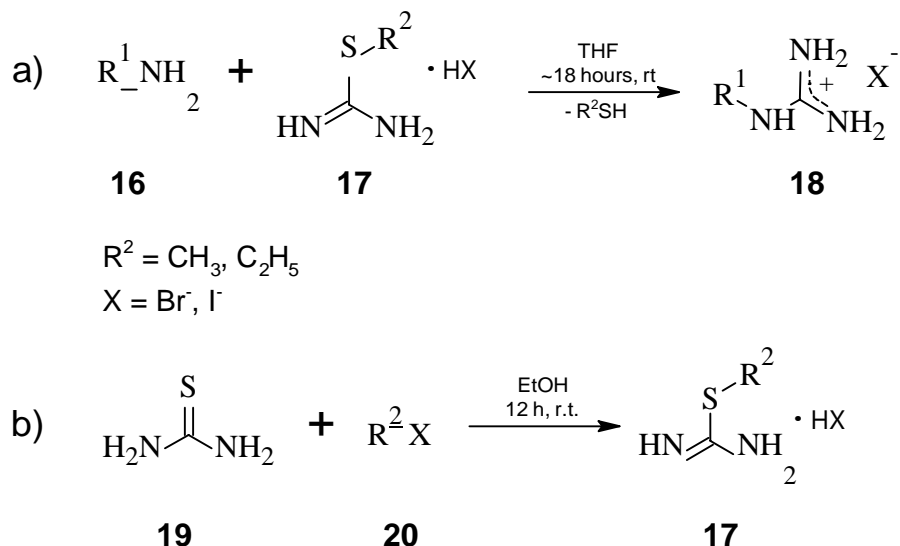


Схема 2

Для дослідження зміни властивостей НК в залежності від структури карбонового ланцюга лігандів було синтезовано 4 ліганди (Схема 3): додецилгуанідиніум бромід (DGB, 22), стеарилгуанідиніум бромід (SGB, 23), олеїлгуанідиніум бромід (OGB, 24) та 2-октилдодецилгуанідиніум бромід (2-ODGB, 21).

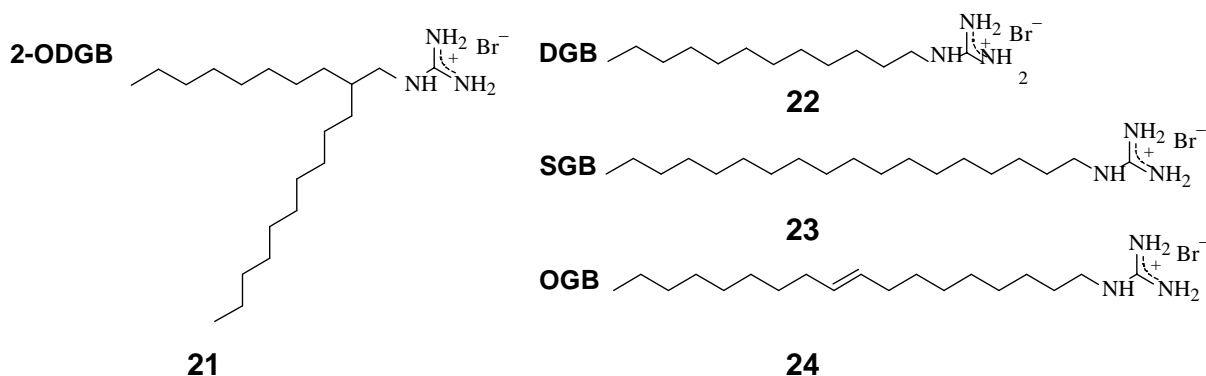


Схема 3

Враховуючи попередні дослідження на менших квазісферичних НК (CdSe, Fe₂O₃, Ag та ін.) використовуючи розгалужені ліганди спостерігались певні стеричні ефекти. Ентропія конформації n-алкільних ланцюгів, що виділяється при розчиненні НК, значною мірою стабілізує колоїдний розчин, але сильне переплітання ланцюгів лігандів між сусідніми НК зменшує розчинність. “Ентропічні ліганди” вводяться для максимізації

внутрішньомолекулярних ентропічних ефектів, що збільшує розчинність різних нанокристалів.^{8,19} 2-ODGB ліганд був синтезований з огляду на ентропічні ліганди для дослідження впливу розгалуження карбонового скелету на НК вкриті гуанідиній-вмісними молекулами.

2.3. Синтез CsPbBr₃ НК

Базуючись на методиках синтезу раніше відомих КТ, в 2015 році вперше було використано метод інжекції при високих температурах (hot-injection) для виготовлення СГП НК (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). Саме тоді вперше солі цезію були перетворені на цезій олеат (Cs-oleate), який далі реагує з галогенідами свинцю в октадецені при температурах 140-200°C. Рівне молярні кількості OAc та OAm були додані для стабілізації прекурсорів свинцю та отриманих НК. Чиста кубічна кристалічна структура була показана на ТЕМ зображеннях (Рис. 9) та підтверджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу (XRD). Існують стандарти для типових кубічних третинних та змішаних галідних сполук з якими і порівнювались отримані результати дифракції рентгенівського випромінювання. Також таким методом синтезу можна легко варіювати розмір НК від 5 до 14 нм просто змінюючи температуру.

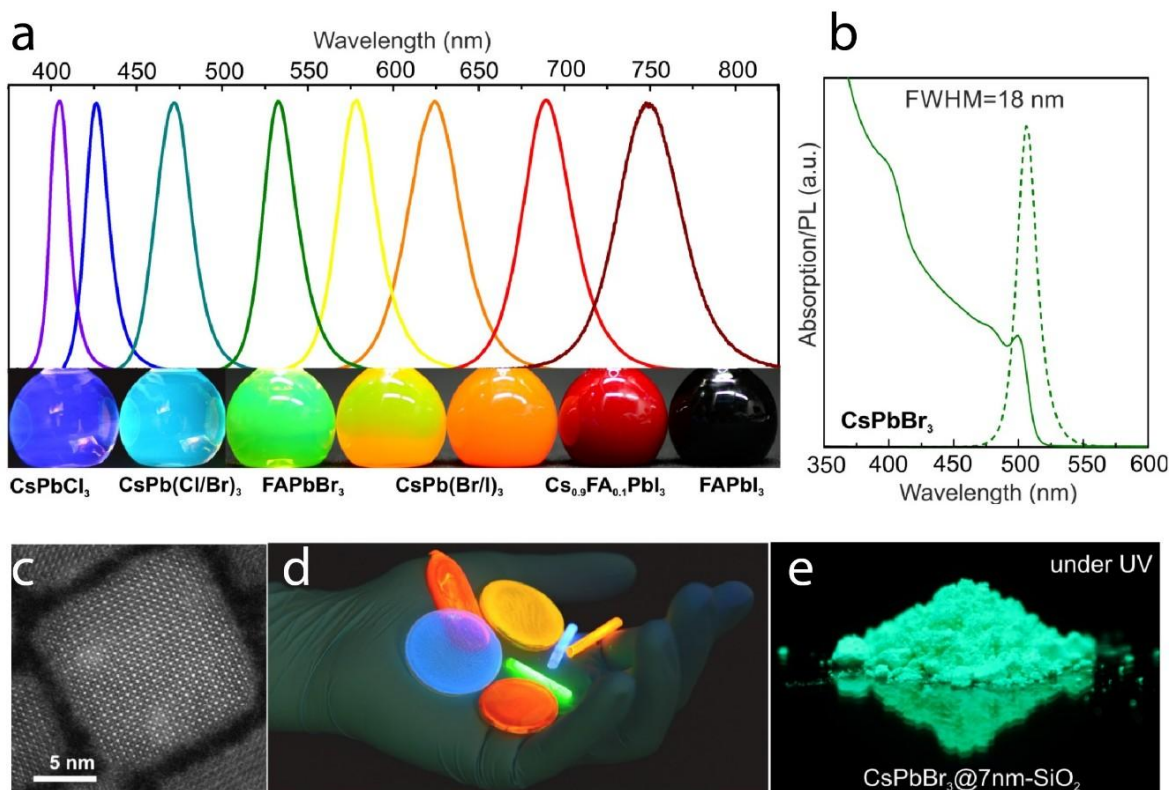


Рис. 9. (a) Спектри фотолумінесценції та фотографії відповідних колоїдних розчинів CsPbX_3 НК. (b) спектри поглинання та PL колоїдного розчину 8-нм CsPbBr_3 НК. (c) STEM зображення одиничного CsPbBr_3 НК з високою роздільною здатністю. (d) Фотографія високолюмінесцентних композитів НК-поліметилметакрилату CsPbX_3 , отриманих за допомогою кополімеризації. (e) Фотографія мезопористого діоксиду кремнію, з включеннями CsPbBr_3 під дією УФ-освітлення.²⁰

На сьогоднішній день було вивчено вже багато різних лігандів для перовскітних НК, проте жоден з них не є ідеальним. Нові молекули на поверхні НК даючи поліпшення в певних параметрах, зазвичай викликають погіршення інших. Одним з останніх проривів було досягнуто використовуючи цвітерріонний ліганд, лецитин, для захисту поверхні CsPbBr_3 НК.²¹ Соевий лецитин - недорогий, природний цвітеріонний фосфоліпід – виступає ефективним лігандом для синтезу колоїдних НК CsPbBr_3 (Рис. 10). Найголовніше, що він надає високу колоїдну стабільність у широкому діапазоні концентрацій: від декількох мг/мл до понад 400 мг / мл. Проте їх промивка та зберігання відбуваються в інертній атмосфері, щоб попередити

деградацію НК, що свідчить про те, що ці ліганди не захищають від дії кисню та вологи з навколишнього середовища. Ключовими факторами, що сприяють ефективності цього ліганду є міцне зв'язування ліганду до поверхні, довгі ланцюги та полідисперсність ліганду. Високий вихід синтезу та стійкість колоїдних розчинів дозволяють легко фракціонувати колоїди за розміром, отримуючи практичні кількості монодисперсних НК із середнім розміром в діапазоні 6-10 нм.

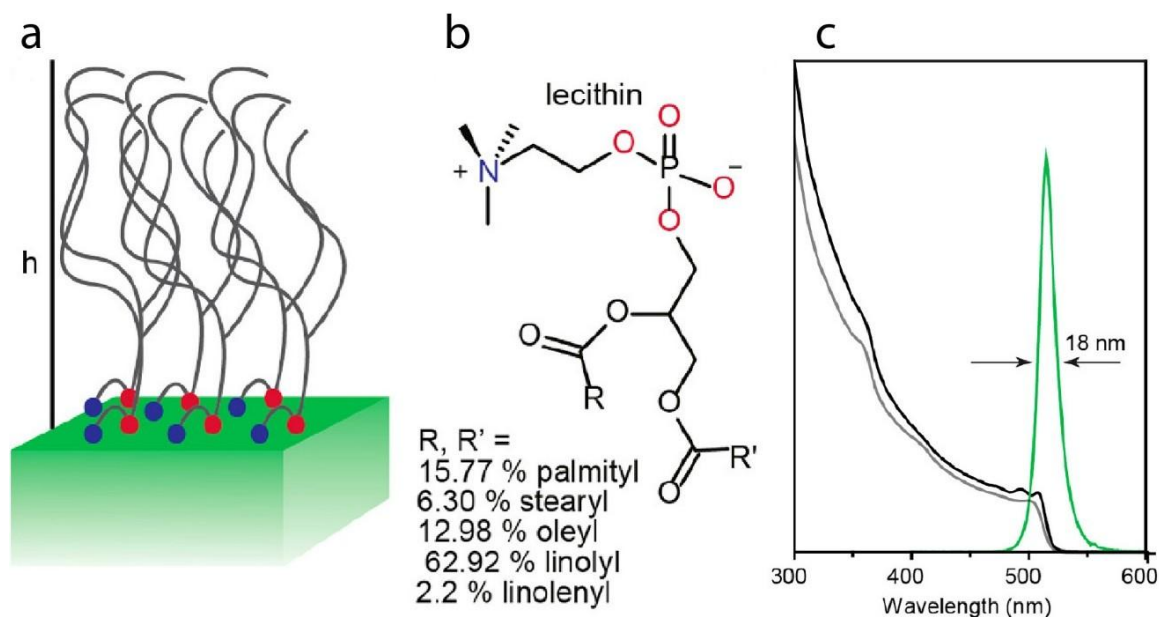


Рис. 10. (а) Схема кріплення лецитину до поверхні CsPbX_3 НК. (б) Хімічна структура лецитину та відсотковий вміст бічних ланцюгів у соєвому лецитині. (с) Типові спектри поглинання (сірий, одразу після синтезу; чорний, ізольованого колоїдного розчину) та спектр випромінювання (зелений, ізольованого колоїдного розчину).²¹

Попри величезний успіх синтезу перовськітних НК з використанням OAm і OAc, ці ліганди мають властивість пошкоджувати поверхню НК. Процеси постсинтетичного «лікування» розчину НК, за допомогою додавання інших органічних молекул, можуть частково сприяти заміщенню лігандів, що призводитиме до покращення колоїдної стабільності та оптичних властивостей.

Більшість синтетичних підходів на сьогодні передбачають приготування прекурсорів в складі яких є OAc. Наприклад синтез НК вкритих лецитином

вимагає приготування олеату свинцю (Pb-oleate), який використовується як джерело свинцю, олеату цезію (Cs-oleate), як джерело цезію та інших складних в приготуванні прекурсорів. Наприклад, як джерело брому використовується бромід триоктилфосфіну (TOP-Br). Проте є і такі підходи, які повністю виключають OAc та OAm вже на етапі синтезу з метою подальшого поліпшення якості НК. Загальна стратегія полягає в заміні OAc та OAm іншими молекулами, наприклад діізооктилфосфіновою кислотою (DOPA) та дидодецилдиметиламмонієм бромідом (DDAB) та/або додатковими лігандами в деяких синтезах.²²

Тенденції синтезу перовськітних CsPbBr₃ НК спрямовані на простий синтез колоїдно стабільних НК з високим квантовим виходом.

Під час дослідження було розроблено новий простий метод синтезу, який не потребує попереднього приготування складних прекурсорів. Солі свинцю та цезію розчиняються в мезитилені в присутності надлишку гексанової кислоти (HAc) при 90°C, після чого в отриману суміш інjektується 0,65 М розчин гуанідиній-вмісної молекули, що виступає в ролі лігандів та джерела брому (Схема 4). Також особливістю синтезу НК отриманих цим методом є високий квантовий вихід одразу без промивки і становить близько 90% та низький розкид в розмірах НК.

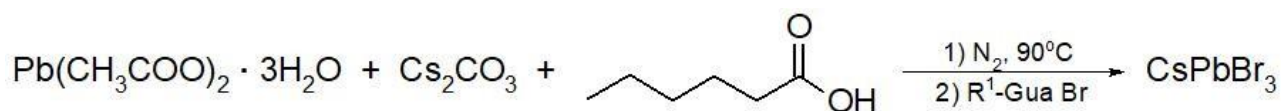


Схема 4

Усі гуанідиній-вмісні ліганди на поверхні CsPbBr₃ НК показали покращення стабільності на повітрі.

CsPbBr₃ НК вкриті додецилгуанідиній бромідом (DGB) мають достатньо вузький спектр люмінесценції (17 нм) при довжині хвилі рівній 512 нм, що свідчить про монодисперсність зразка. Розмір НК становить 11 нм. Квантовий вихід отриманого колоїдного розчину = 75% (Рис. 11)

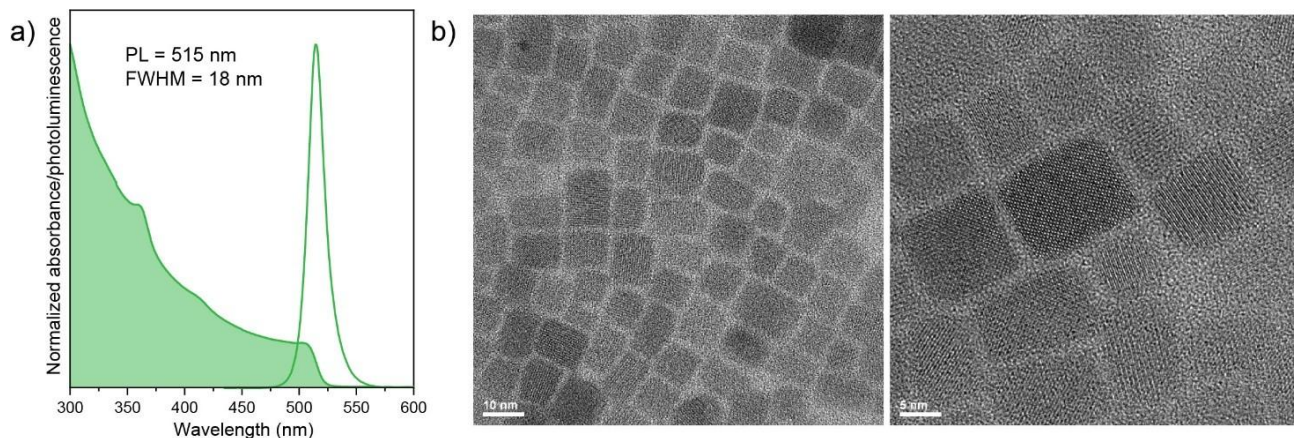


Рис. 11. а) спектри фотолюмінесценції та поглинання, б) ТЕМ-зображення НК вкритих DGB лігандом

Додавання в синтез 2-октилдодецилгуанідиній броміду (2-ODGB) дало колоїдний розчин CsPbBr_3 НК з піком люмінесценції при 514 нм та квантовим виходом в 65% (Рис. 12). Нажаль, ліганд 2-ODGB не проявив очікуваних властивостей та з його використанням не було помічено покращення як оптичних властивостей, так і колоїдної стабільності.

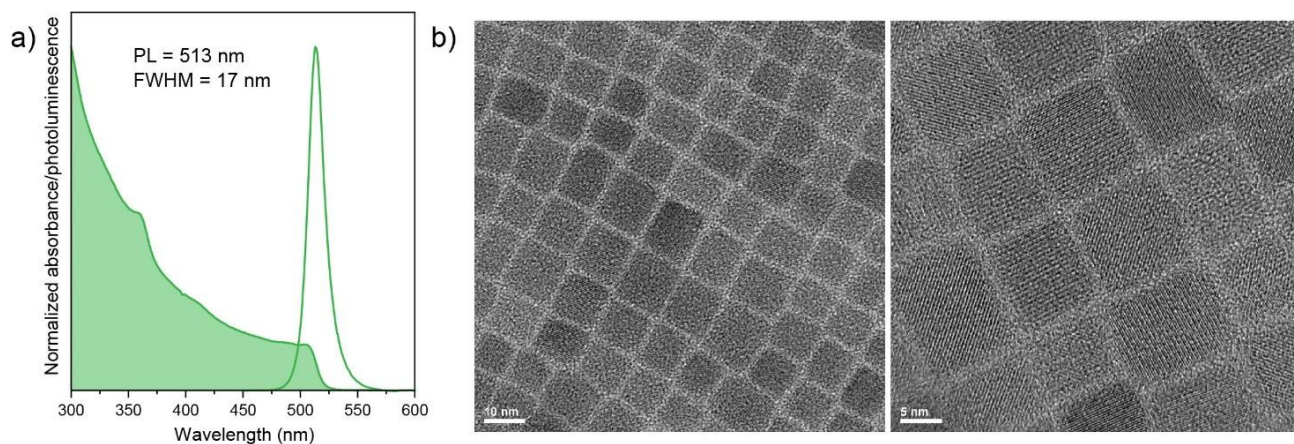


Рис. 12. а) спектри фотолюмінесценції та поглинання, б) ТЕМ-зображення НК вкритих 2-ODGB лігандом

Стеарилгуанідиніум бромід (SGB) виявився погано розчинним в неполярних розчинниках, що зробило його непридатним до використання в синтезі та подальшого дослідження НК з SGB на поверхні.

Найкращий ж результат продемонструвало використання олеїлгуанідиніум броміду (OGB). CsPbBr_3 НК з OGB на поверхні

демонструють високі монодисперсність та квантовий вихід. PLQY в розчині становить близько 90%, проте вражаючим є те, що в плівці він сягає близько 75%. Розмір отриманих НК дорівнює 9 нм, проте вони мають форму паралелепіпеда, а не кубічну (Рис. 13). Такі розчини залишаються стабільними понад 6 місяців при звичайних умовах навколишнього середовища. Також з використанням OGB можливо досягнути концентрації НК в розчині близько 70 мг/мл.

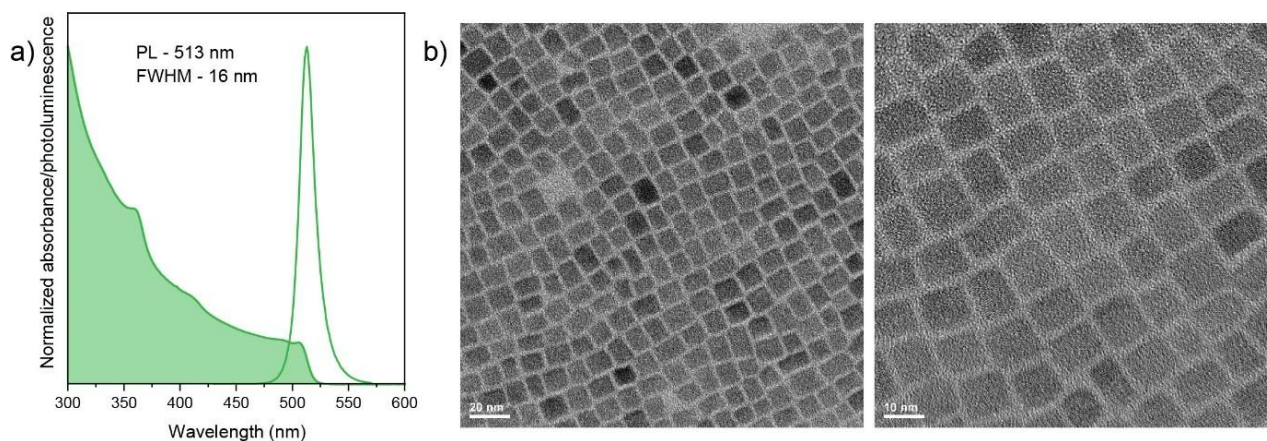


Рис. 13. а) спектри фотолюмінесценції та поглинання, б) ТЕМ-зображення НК вкритих OGB лігандом

Кристалічна структура всіх отриманих НК є орторомбічною і була доведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Синтез неорганічних CsPbX_3 перовськітних НК можливий не лише при високих температурах, а й при кімнатній. Переосадження шляхом змішування розчинників - це простий спосіб одночасного отримання органічних НК. Неорганічні та гібридні перовськіти розчинні у багатьох полярних розчинниках, але нерозчинні в неполярних. На основі пари, що змішується, толуолу та N,N-диметилформаміду (DMF), було продемонстровано синтез переосадження в присутності лігандів (ligand-assisted reprecipitation, LARP) для виготовлення КТ перовськітів.

Для першого повідомленого такого синтезу готувалися розчини відповідних цезій галідів та галідів свинцю в DMF або DMSO, до яких також додавалися ОАс та ОАм для стабілізації розчину. Неорганічні перовськіти

CsPbX_3 утворювались через 10 с після введення розчину описаного вище в толуол (Рис. 14).²³ Цікаво, що НК були утворені при кімнатній температурі виявляли надзвичайно високий рівень PLQY до 95%. Пізніше Пан та ін. оптимізували ліганди, а цезій та свинець спочатку хелатувались різними жирними кислотами в неполярному розчиннику. Змішування таких прекурсорів з джерелом галогенів призводить до утворення перовськітних НК з кубічною фазою.²⁴ Найбільшим недоліком такого методу є складність контролювати перебіг синтезу.

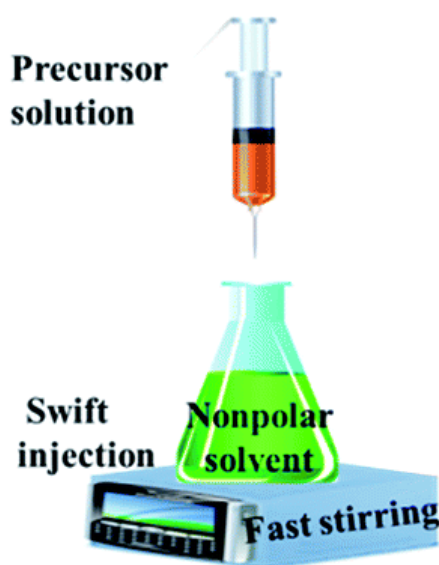


Рис. 14. Схема LARP синтезу.²⁵

Синтез перовськітних CsPbBr_3 НК з використанням гуанідиній-вмісних лігандів може також бути виконаний в техніці LARP. При змішуванні розчинів броміду свинцю в DMF, броміду цезію в системі DMF-DMSO в рівному співвідношенні та OGB в DMF ми отримуємо розчин-прекурсор при додаванні якого в мезитилен утворюються монокристалічні нанопалички в середньому близько 150 нм завдовжки, 50 нм в ширину та стільки ж в товщину. Яскравий розчин таких НК залишається колоїдно стабільним протягом декількох годин. Розмір та форма були доведені за допомогою TEM та SEM мікроскопії, а кристалічна структура за допомогою XRD (Рис. 15).

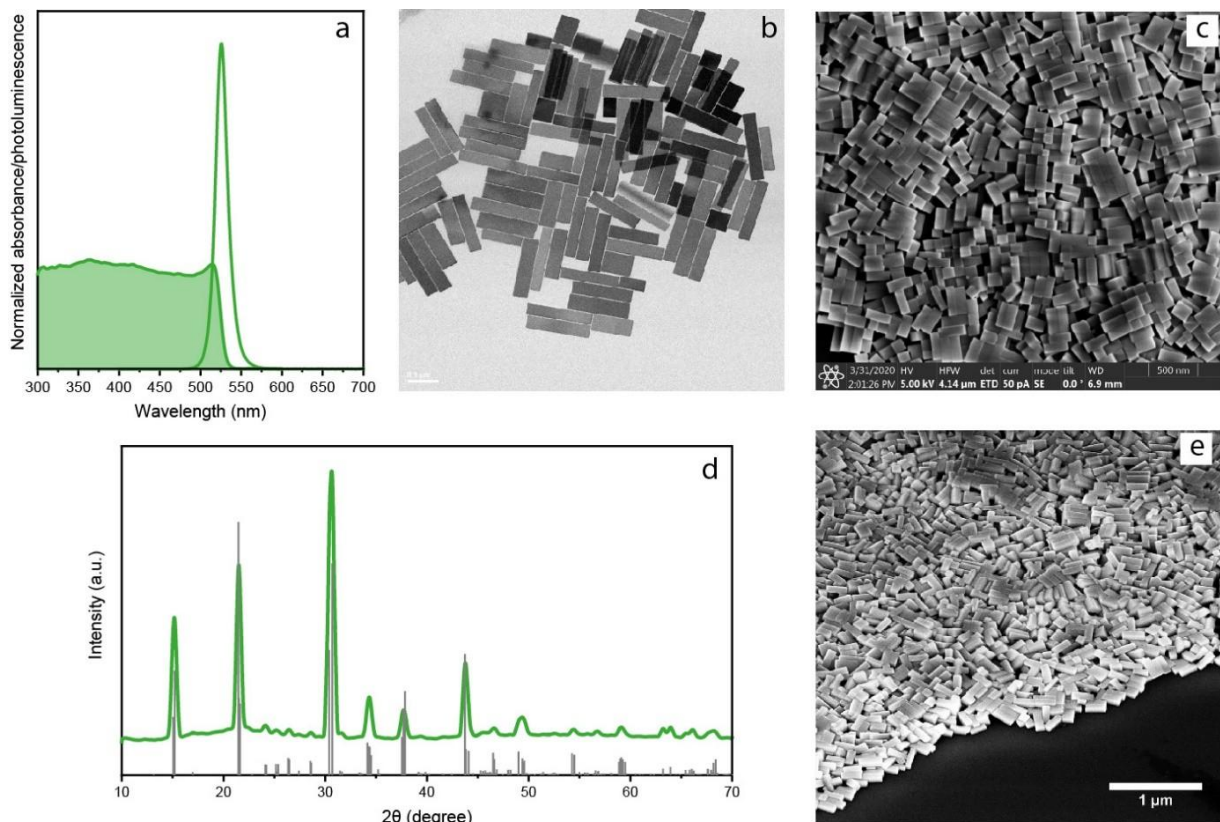


Рис. 15. Перовськітні монокристалічні нанопалички CsPbBr_3 та їх характеристики. (а) типові спектри поглинання і фотолюмінесценції; (б) ТЕМ зображення нанопаличок CsPbBr_3 ; (с) СЕМ зображення нанопаличок CsPbBr_3 ; (д) X-ray дифракція нанопаличок CsPbBr_3 ; (е) СЕМ зображення нанопаличок CsPbBr_3 під кутом 45° .

Спектри ядерного магнітно-резонансного розчину (ЯМР) отримували на різних стадіях очищення НК, підтверджуючи повне видалення вільних лігандів та компонентів вихідної суміші. Для цього осадженні під час промивки НК розчиняли в дейтерованому неполярному розчиннику, в нашому випадку це був дейтерований бензен (benzene-d^6). Під час цього дослідження використовувались НК CsPbBr_3 вкриті OGB-лігандом, так як олеїловий скелет має характерний пік в ^1H ЯМР спектрі від протонів гідрогену, що знаходяться біля подвійного зв'язку. Після першого кроку очищення ми бачимо повну відсутність гексанової кислоти в розчині (Рис. 16).

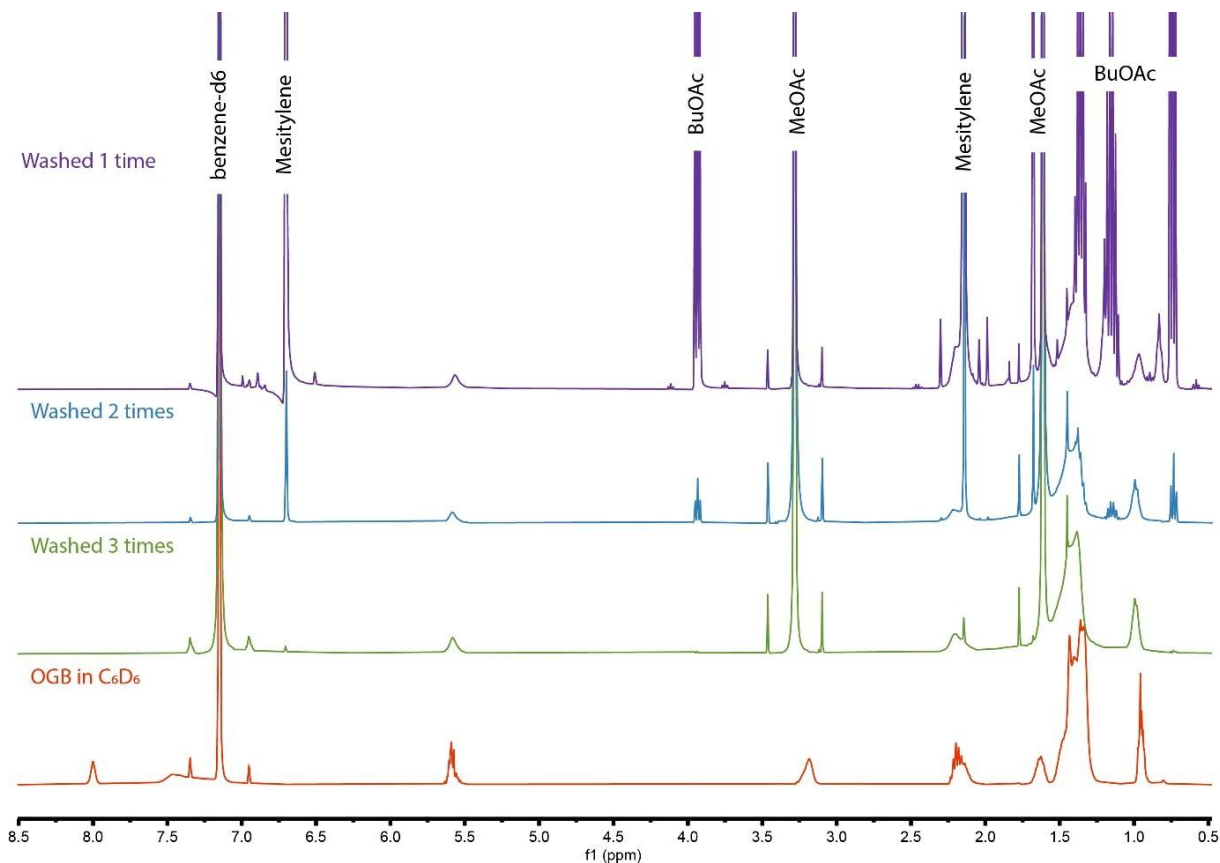


Рис. 16. Порівняння ЯМР спектрів колоїдних розчинів НК CsPbBr_3 помитих один раз (фіолетовий), два рази (блакитний), три рази (зелений) та OGB (червоний), розчинених в C_6D_6

За допомогою ЯМР не можливо точно визначити резонанси, віднесені до молекул ліганду, що прикріплені до поверхні НК, оскільки повільне переміщення НК у розчині призводить до значного розширення сигналу. Очищені НК руйнують для вивільнення лігандів шляхом їх повного іонного розчинення в дейтерованому диметилсульфоксиді (DMSO-d_6) (Рис. 17). ЯМР-спектри отриманого розчину вказують на те, що олеїлгуанідиніум бромід є єдиною зв'язаною з поверхнею молекулою і виступає в ролі лігандів для CsPbBr_3 НК.

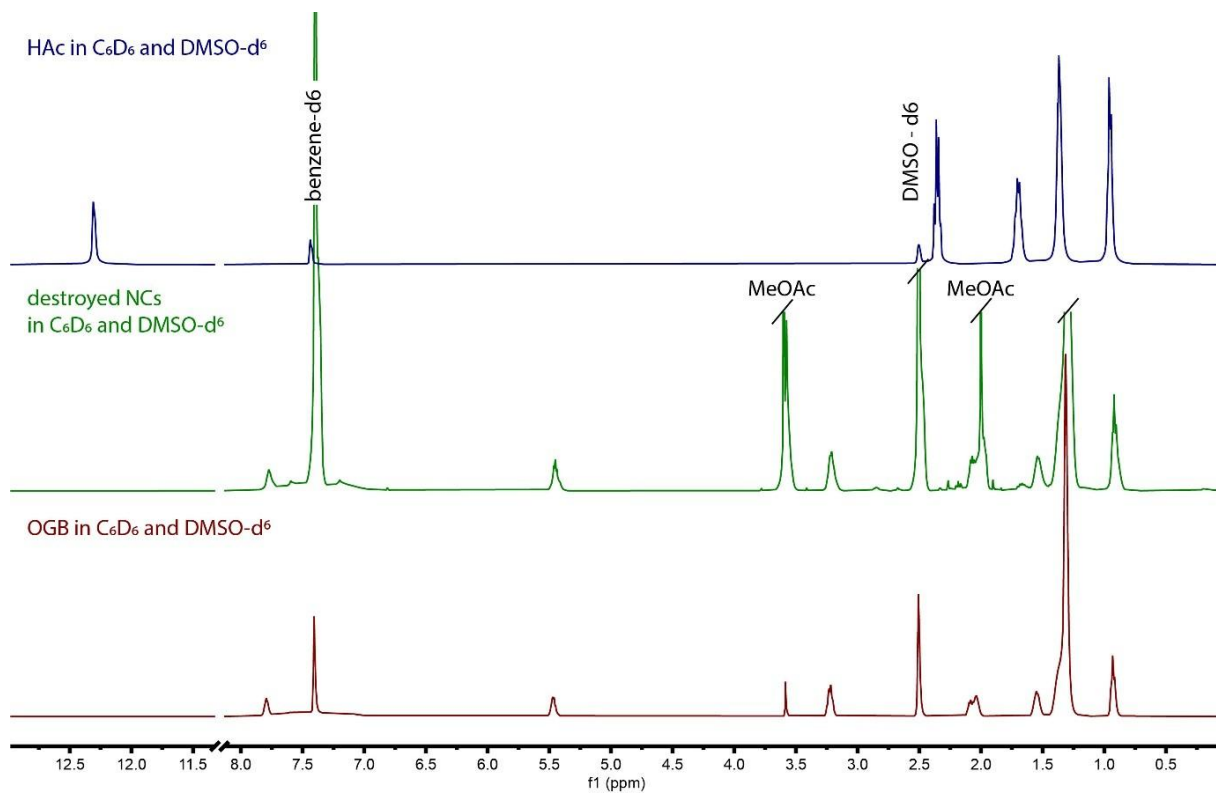


Рис. 17. Порівняння ЯМР спектрів НАс (синій), розчину зруйнованих НК CsPbBr_3 (зелений) та OGB (червоний) в суміші C_6D_6 та DMSO-d^6

Розділ 3. Експериментальна частина

Загальний метод синтезу гідробромідів довголанцюгових гуанідиніїв

S-етилізотіосечовина (1.1 екв) була диспергована в ТГФ. До отриманої суміші був доданий відповідний амін і вимішувалася протягом 12 годин. Надалі ТГФ був упарений під вакуумом, залишок був перекресталізований в Et₂O. Осад був відфільтрований та висушений під вакуумом протягом 20 годин.

N-(2-октилдодецил)гуанідиній гідробромід (21, 2-ODGB)

Сполука була розчинена в n-BuOH. Розчин був двічі промитий брайном, отримана органічна фаза була висушена над Na₂SO₄ та відфільтрована. Отриманий розчин був упарений та висушений під вакуумом протягом 20 годин.

Вихід: 83%; безбарвна олія. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.01 – 6.50 (m, 3H), 3.01 (t, J = 5.8 Hz, 1H), 1.24 (s, 33H), 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.86, 44.56, 40.00, 37.20, 31.79, 31.04, 29.83, 29.80, 29.50, 29.45, 29.43, 29.20, 29.17, 26.21, 26.19, 22.58, 14.39.

N-додецилгуанідиній гідробромід (22, DGB)

Вихід: 98%; білий порошок. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.19 (d, J = 231.4 Hz, 5H), 3.09 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.45 (p, J = 7.0 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.19, 41.20, 31.76, 29.93 – 28.05 (m), 26.50, 22.56, 14.42.

N-октадечилгуанідиній гідробромід (23, SGB)

Вихід: 99%; білий порошок. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.48 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 3.09 (q, J = 6.7 Hz, 2H), 1.45 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.24 (s, 30H), 0.94 – 0.76 (m, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.18, 41.20, 31.77, 29.51, 29.47, 29.18, 29.09, 28.91, 26.52, 22.56, 14.41.

N-[октадец-9-ен-1-ил]гуанідиній гідробромід (24, OGB)

Вихід: 70%; білий порошок. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.48 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H), 7.20 (s, 2H), 6.86 (s, 1H), 5.34 (dt, $J = 14.7, 4.3$ Hz, 1H), 3.09 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.98 (q, $J = 6.1$ Hz, 1H), 1.93 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H), 1.44 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.25 (d, $J = 9.5$ Hz, 18H), 0.86 (s, 1H), 0.86 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.19, 130.54, 130.51, 130.11, 130.07, 41.20, 32.41, 31.75, 29.60, 29.56, 29.52, 29.47, 29.44, 29.32, 29.29, 29.18, 29.16, 29.08, 29.06, 28.94, 28.91, 27.08, 27.04, 26.52, 22.56, 14.41.

Загальний метод синтезу CsPbBr₃ НК

Ацетат свинцю (49,3 мг; 0,13 ммоль), карбонат цезію (10,6 мг; 0,0325 ммоль), гексанова кислота (0,231 мл, 2,15 ммоль) та мезитилен (5 мл) були поміщені в трьохгорлий реактор об'ємом 25 мл. При інтенсивному перемішуванні суміш нагрівали до 90°C. Після досягнення температури реакції інжектували розчин відповідної довголанцюгової гуанідинієвої солі (0,65 ммоль) в 1 мл мезитилену. Через 10 секунд реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури крижаної бані.

Ізоляція CsPbBr₃ НК:

До 0,5 мл неочищеного розчину додавали 0,3 мл BuOAc та 0,15 мл MeOAc, після чого отримана суміш центрифугувалась протягом 4 хв при 11krpm. Осад був розчинений в 0,2 мл циклогексану.

Висновки

- 1) В даній роботі було отримано 4 сполуки (додецилгуанідиніум бромід, стеарилгуанідиніум бромід, олеїлгуанідиніум бромід та 2-октилдодецилгуанідиніум бромід) з високими виходами.
- 2) Новий розроблений синтез CsPbBr_3 НК з використанням довголанцюгових гуанідинієвих лігандів є швидким, простим у відтворенні, адже не потребує заздалегідь приготування складних прекурсорів та позбавлений великої кількості додаткових органічних молекул, що допомагає нам бути впевненими в тому, що саме гуанідинієві ліганди термінують поверхню CsPbBr_3 НК.
- 3) Довголанцюгові гуанідинієві ліганди продемонстрували підвищення резистентності CsPbBr_3 НК до наявності вологи та полярних розчинників під час синтезу та промивки.
- 4) Також перевагою CsPbBr_3 НК стабілізованих новими лігандами є високий PLQY. А саме, CsPbBr_3 НК вкриті OGB лігандом мають найвищий PLQY в розчині та вражаюче високий PLQY в плівці ~70%, в порівнянні з CsPbBr_3 НК термінованими іншими лігандами, представленими в даній роботі.
- 5) За допомогою ЯМР експерименту, на прикладі CsPbBr_3 НК вкритих OGB лігандом, було доведено, що довголанцюгові гуанідинієві сполуки є єдиними органічними молекулами на поверхні синтезованих НК.

Джерела літератури

1. Smith, A. M. & Nie, S. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Acc. Chem. Res.* **43**, 190–200 (2010).
2. Kitai, A. *Materials for Solid State Lighting and Displays. Materials for Solid State Lighting and Displays* (2016). doi:10.1002/9781119140610.
3. Protesescu, L. *et al.* Atomistic description of thiostannate-capped CdSe nanocrystals: Retention of four-coordinate SnS₄ motif and preservation of Cd-rich stoichiometry. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1862–1874 (2015).
4. Yi, Z. *et al.* Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? *Nanoscale Adv.* **1**, 1276–1289 (2019).
5. Protesescu, L. *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.* **15**, 3692–3696 (2015).
6. Pokrant, S. & Whaley, K. B. Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: The role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells. *Eur. Phys. J. D* **6**, 255–267 (1999).
7. Akkerman, Q. A., Rainò, G., Kovalenko, M. V. & Manna, L. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nat. Mater.* **17**, 394–405 (2018).
8. Yang, Y. *et al.* Entropic Ligands for Nanocrystals: From Unexpected Solution Properties to Outstanding Processability. *Nano Lett.* **16**, 2133–2138 (2016).
9. Heuer-Jungemann, A. *et al.* The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **119**, 4819–4880 (2019).
10. Bodnarchuk, M. I. *et al.* Rationalizing and Controlling the Surface Structure and Electronic Passivation of Cesium Lead Halide Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **4**, 63–74 (2019).
11. De Roo, J. *et al.* Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption

- Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **10**, 2071–2081 (2016).
12. Nazarenko, O. *et al.* Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations. *Inorg. Chem.* **56**, 11552–11564 (2017).
13. Hou, X. *et al.* Effect of guanidinium on mesoscopic perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **5**, 73–78 (2017).
14. Giansante, C. Library Design of Ligands at the Surface of Colloidal Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **53**, 1458–1467 (2020).
15. Feichtinger, K., Zapf, C., Sings, H. L. & Goodman, M. Diprotected Triflylguanidines: A New Class of Guanidinylation Reagents. *J. Org. Chem.* **63**, 3804–3805 (1998).
16. Moroder, L. LETTERS N , N ' -Di- tert -butoxycarbonyl-1 H - Guanidinylation Reagents. 5–7 (2001).
17. Zhang, Y. & Kennan, A. J. Efficient introduction of protected guanidines in BOC solid phase peptide synthesis. *Org. Lett.* **3**, 2341–2344 (2001).
18. Aoyagi, N., Furusho, Y. & Endo, T. Convenient synthesis of acyclic guanidines from isothiuronium iodides and amines without protection of the amino groups. *Synlett* **25**, 983–986 (2014).
19. Yang, Y., Qin, H. & Peng, X. Intramolecular Entropy and Size-Dependent Solution Properties of Nanocrystal – Ligands Complexes. **2132**, 2–7 (2016).
20. Kovalenko, M. V., Protesescu, L. & Bodnarchuk, M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science (80-.)*. **358**, 745–750 (2017).
21. Krieg, F. *et al.* Stable ultraconcentrated and ultradilute colloids of CsPbX₃ (X = Cl, Br) nanocrystals using natural lecithin as a capping ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19839–19849 (2019).

22. Shynkarenko, Y. *et al.* Direct synthesis of quaternary alkylammonium-capped perovskite nanocrystals for efficient blue and green light-emitting diodes. *ACS Energy Lett.* **4**, 2703–2711 (2019).
23. Zhang, F. *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology. *ACS Nano* **9**, 4533–4542 (2015).
24. Wei, S. *et al.* Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50-85% photoluminescence quantum yields. *Chem. Commun.* **52**, 7265–7268 (2016).
25. Du, X. *et al.* High-quality CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes. *RSC Adv.* **7**, 10391–10396 (2017).

Список скорочень

НК – нанокристали

КТ – квантові точки

СГП – свинцевогалідні перовськіти

PL – фотолюмінесценція

PLQY – квантовий вихід фотолюмінесценції

ПС – поверхневі стани

FA – формамідиній

MA – метиламоній

OAm – олеїламін

OAc – олеїлова кислота

DOPA – дізооктилфосфінова кислота

DDAB – диметилдидодециламоній бромід

TOP-Br – триоктилфосфін бромід

XRD – X-ray дифракція

HAx – гексанова кислота

DGB – додецилгуанідиній бромід

2-ODGB – 2-октидодецилгуанідиній бромід

SGB – стеарилгуанідиній бромід

OGB – олеїлгуанідиній бромід

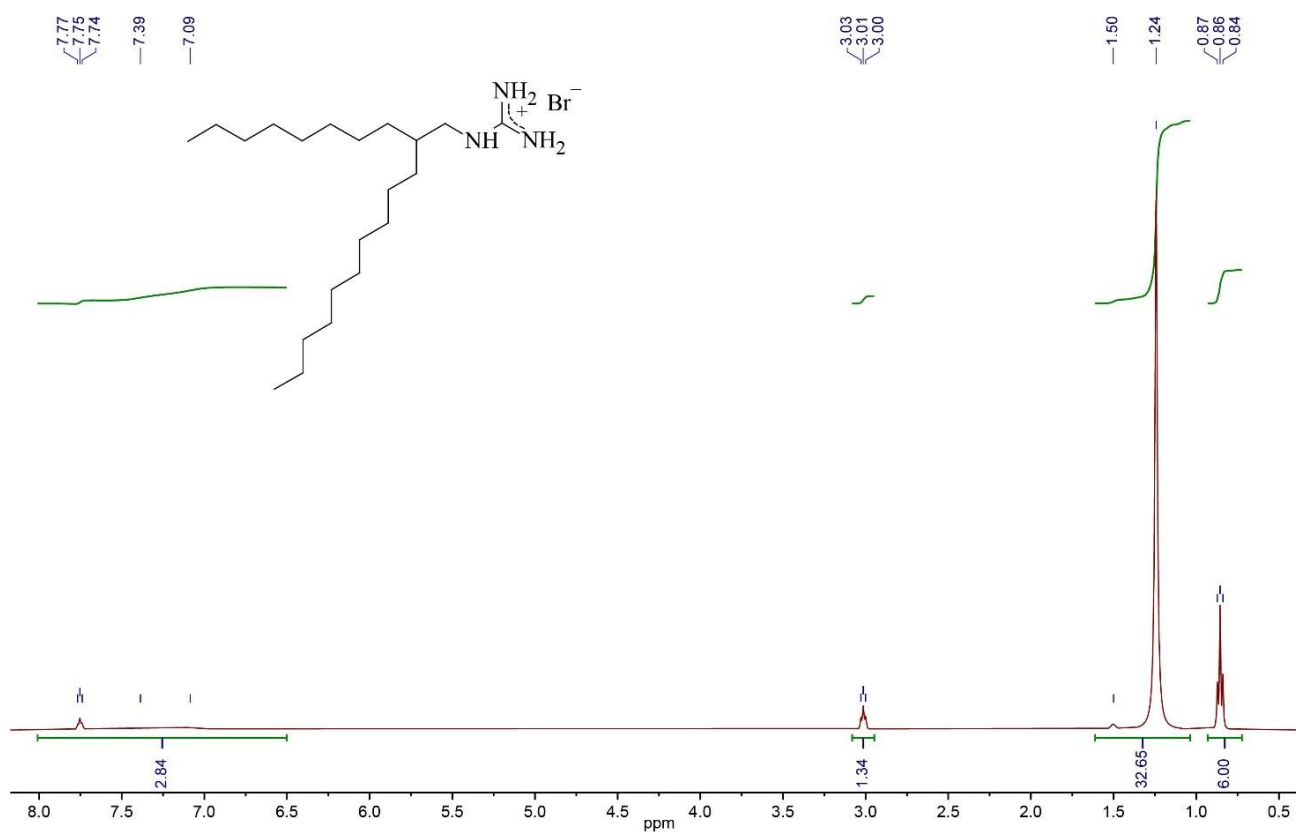
LARP – переосадження в присутності лігандів (ligand-assisted reprecipitation)

DMF – N,N-диметилформамід

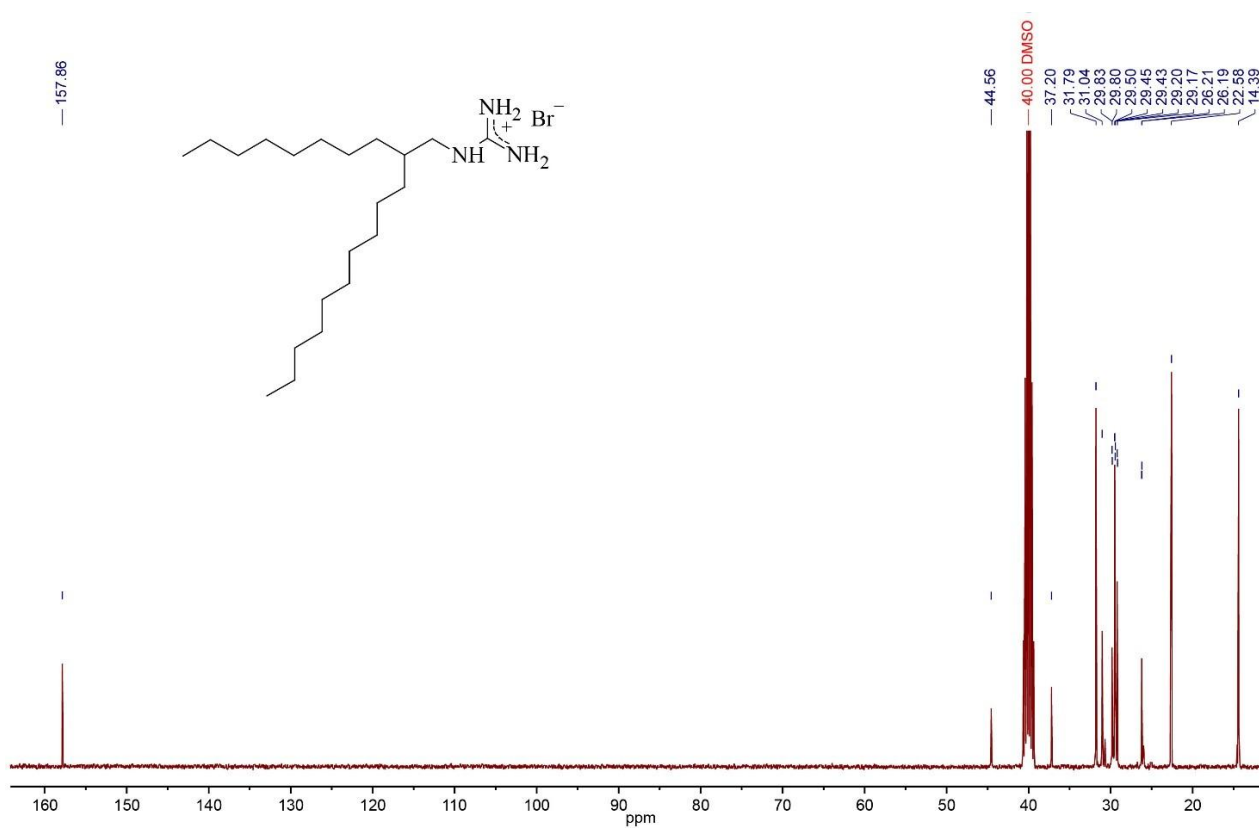
DMSO – диметилсульфоксид

ДОДАТОК

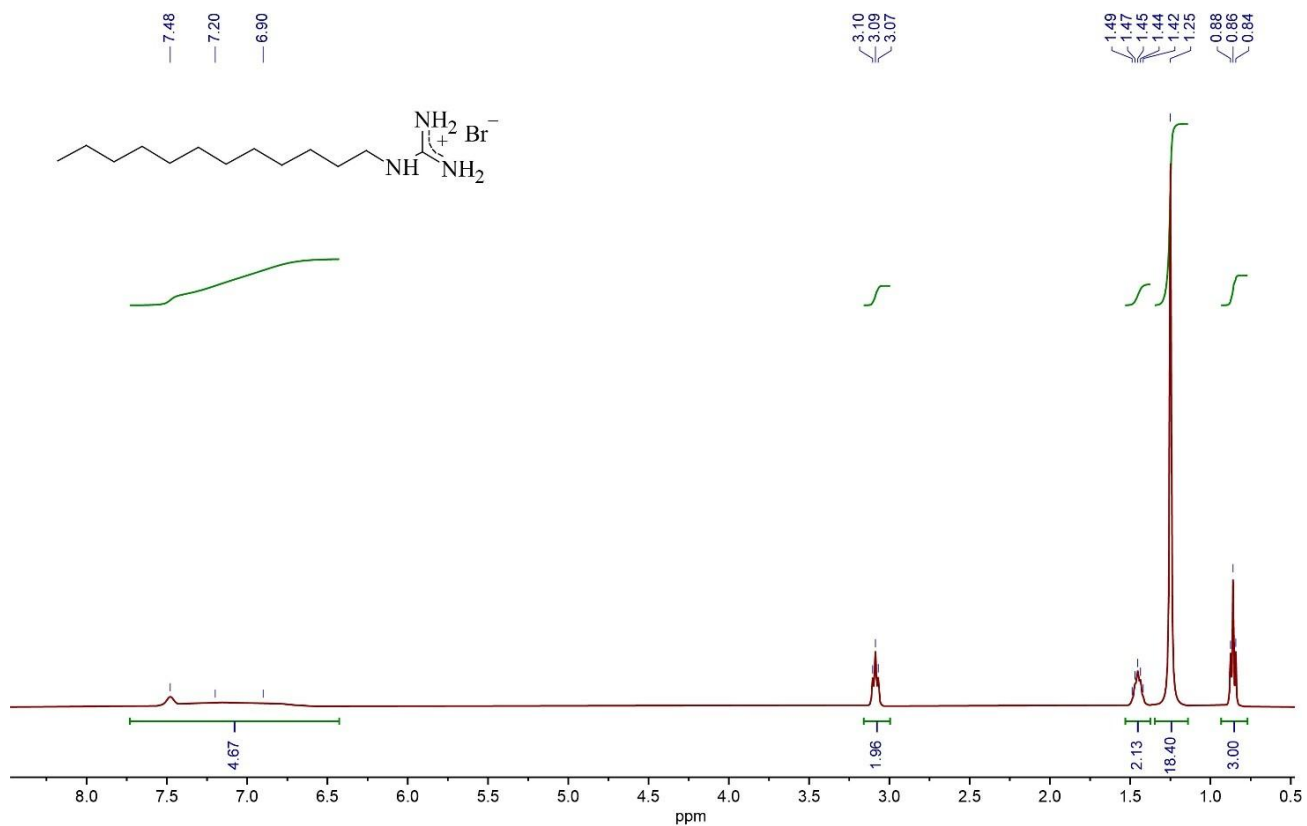
^1H ЯМР спектр сполуки 21



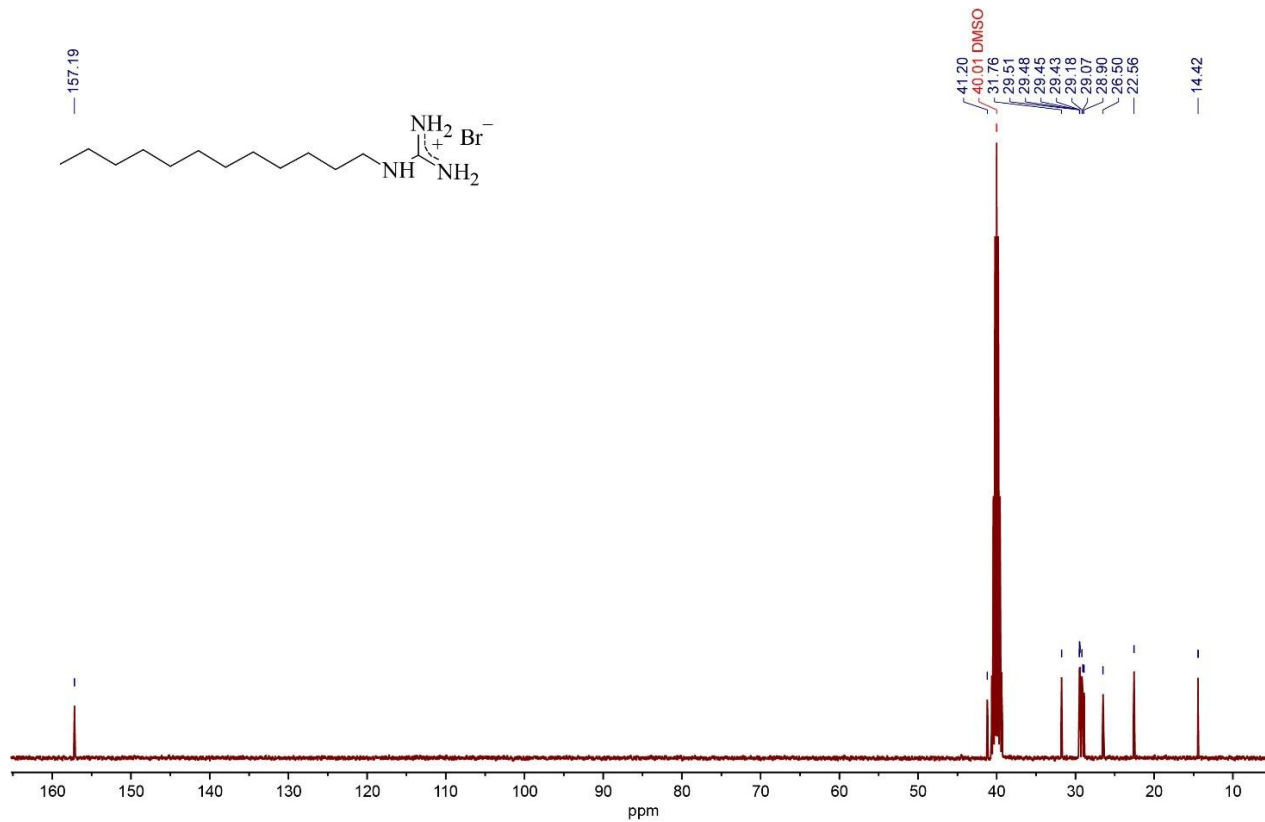
^{13}C ЯМР спектр сполуки 21



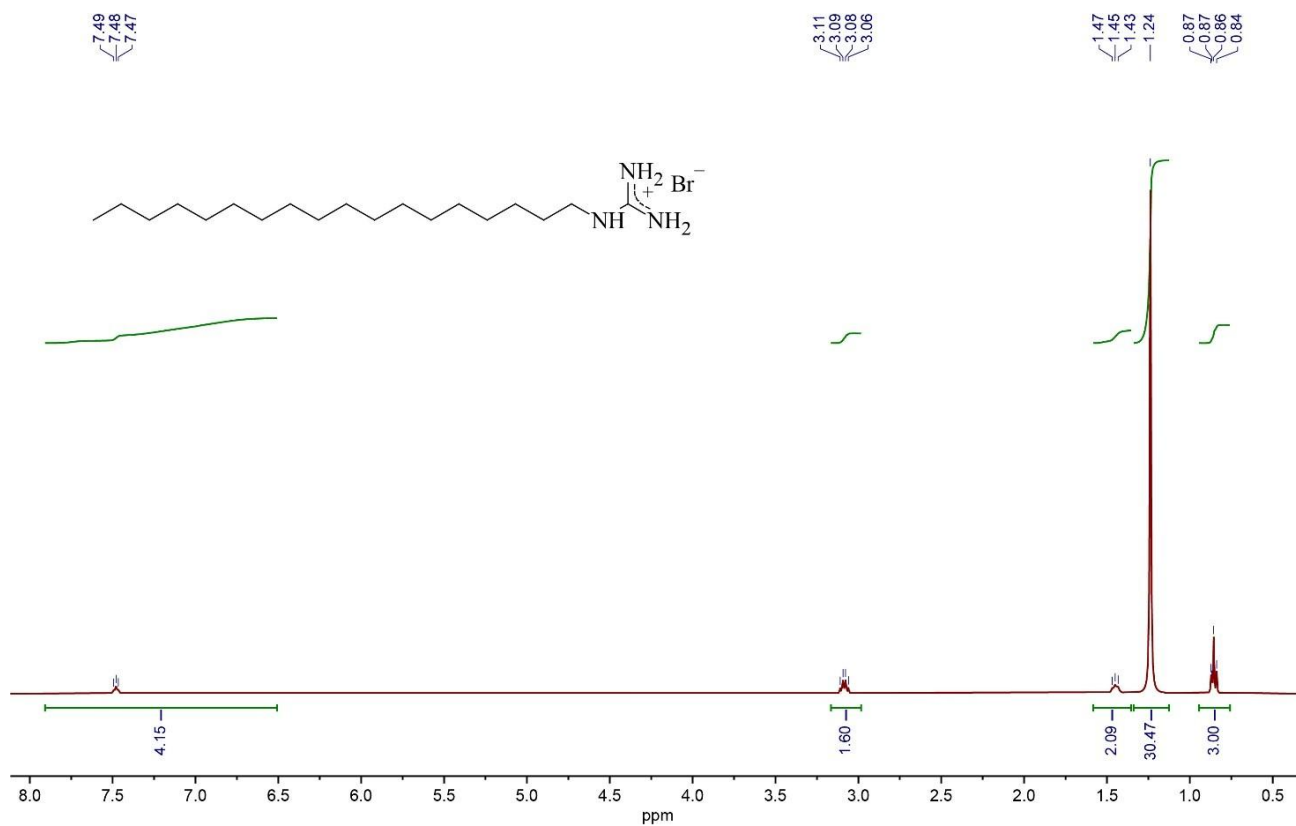
^1H ЯМР спектр сполуки 22



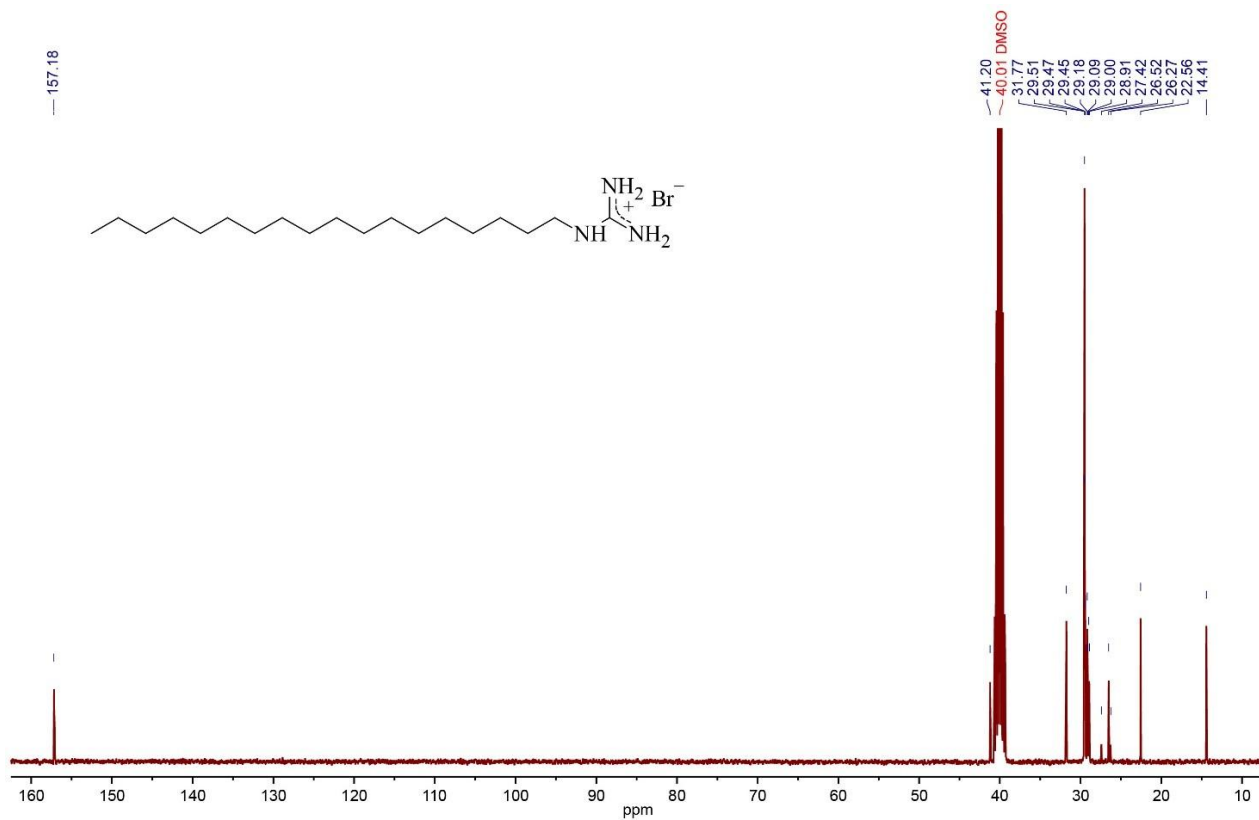
^{13}C ЯМР спектр сполуки 22



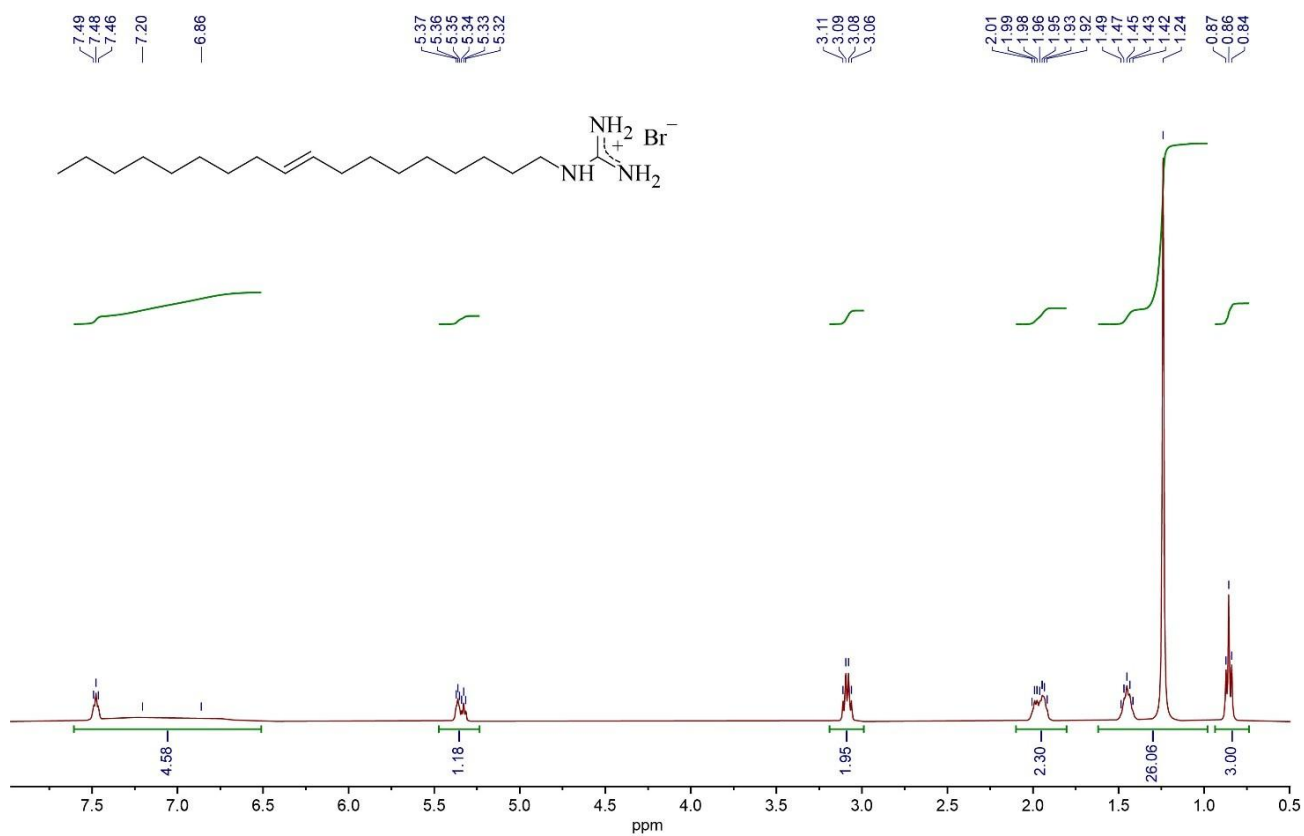
^1H ЯМР спектр сполуки 23



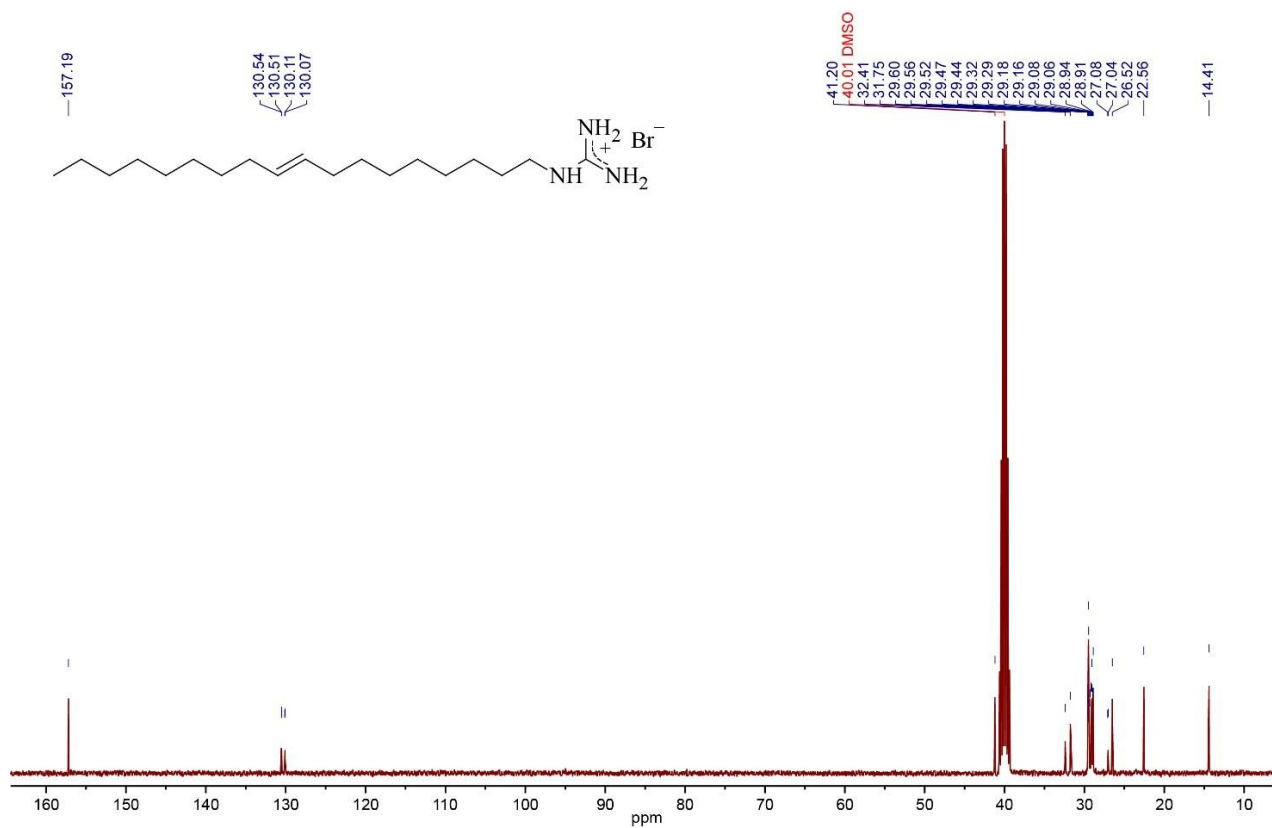
^{13}C ЯМР спектр сполуки 23



¹H ЯМР спектр сполуки 24



¹³C ЯМР спектр сполуки 24



Х-гау дифракція CsPbBr₃ вкритих OGB лігандом

