ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 215–227
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 215–227

УДК 546.36'81'14-022.513.2:535.37

ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК ПЕРОВСКІТУ $CsPbBr_3$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

В. Пилипко*, В. Іваніцька, Ю. Халавка

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58002 Чернівці, Україна
**e-mail: v.pylypko@chnu.edu.ua*

Досліджено вплив вмісту олеїламіну на оптичні властивості та розмір наночастинок перовскіту $CsPbBr_3$, синтезованих методом LARP із використанням відповідних монокристалів, диметилформаміду, олеїнової кислоти та етилбензену як антирозчинника. Отримані наночастинки $CsPbBr_3$ усіх складів характеризуються високою інтенсивністю фотолюмінесценції та можуть бути використані як перспективні люмінесцентні матеріали для оптоелектронних застосувань. Зі збільшенням вмісту олеїламіну в складі розчину прекурсору відбувається збільшення розмірів наночастинок та простежується гіпсохромний зсув максимумів випромінювання з 517 до 508 нм, що пов'язано зі зменшенням дефектності їх поверхні.

Ключові слова: наночастинки $CsPbBr_3$, LARP, олеїнова кислота, олеїламін, етилбензен, оптичні властивості, фотолюмінесценція.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.215

1. Вступ

Метал-галогенідні перовскітні матеріали на основі галогенідів цезію та плюмбуму стали об'єктом інтенсивних досліджень у XXI столітті завдяки своїм винятковим оптичним властивостям [1]. До них належать високий коефіцієнт поглинання у видимій області спектра, ефективна фотолюмінесценція з вузькими смугами випромінювання та дефектна толерантність, що робить їх особливо привабливими для застосування в оптоелектронних і фотоелектричних пристроях [2–8]. Крім того, такі матеріали мають високу схильність до утворення низьковимірних наноструктур, таких як нульмірні (0D) квантові точки [9], одномірні (1D) нанострижні та нанодроти [10–13], а також двомірні (2D) нанопластинки та нанолистки [14–17], що теж сприяє розширенню їх сфер застосування.

Зростаючий інтерес до практичного використання цього класу матеріалів стимулює пошук методів для масштабного виробництва, які дадуть змогу синтезувати наночастинки з високолюмінесцентними властивостями, вузьким розподілом за розмірами [9] і довготривалою оптичною та колоїдною стабільністю [10–13].

Сьогодні нанокристали перовскітів успішно синтезують кількома методами [18], зокрема: гарячого інжектування [19, 20], мікрореактора [21, 22],

© Пилипко В., Іваніцька В., Халавка Ю., 2026

мокрого кульового помелу [23], ультразвуковим [24] та перекристалізації з лігандами LARP (ligand-assisted reprecipitation) [21, 25–28]. Серед них метод LARP є особливо зручним і економічно вигідним, оскільки його проводять за кімнатної температури в умовах навколишнього середовища. Однак результат синтезу LARP значною мірою залежить від кількох основних параметрів, таких як концентрація прекурсора, полярність розчинника, тип ліганду та співвідношення між лігандами [29–31]. Хоча $CsPbBr_3$ вважають дефектно-толерантним матеріалом, склад лігандного шару суттєво впливає на випромінювальні властивості наночастинок. Тому взаємодія між поверхнею наночастинки, лігандною оболонкою та зовнішнім середовищем є головним фактором для отримання стабільних і високолюмінесцентних частинок, придатних для практичного використання [1].

У синтезі нанокристалів перовскітів зазвичай застосовують два основні типи лігандів – карбонові кислоти та аміни. Вважають, що карбонові кислоти запобігають агрегації нанокристалів, тоді як аміни відіграють головну роль у контролі процесу кристалізації та розміру нанокристалів [32–35].

Бінарну систему лігандів, що складається з олеїламіну та олеїнової кислоти, широко застосовують для синтезу нанокристалів $CsPbBr_3$ [36, 37].

Мета нашої праці – дослідити саме вплив вмісту олеїламіну в складі системи лігандів олеїнова кислота/олеїламін на фотолюмінесцентні властивості та розміри синтезованих наночастинок перовскіту $CsPbBr_3$.

2. Матеріали та методика експерименту

Кристали $CsPbBr_3$ (синтезовані згідно з [38]), олеїламін (ОА, приблизний вміст C_{18} 80–90 %, *Thermo Scientific*), олеїнова кислота (ОК, 90 % технічної чистоти) та диметилформамід (ДМФА, 99,8 % безводний) було отримано від *Sigma-Aldrich*, етилбензен (≥ 99 %, для синтезу) – у *Roth*. Усі реагенти для синтезу використовували без додаткового очищення.

Синтез наночастинок $CsPbBr_3$ проводили методом LARP. Як вихідні компоненти для синтезу розчину прекурсора використовували монокристали $CsPbBr_3$, полярний розчинник ДМФА, а також ліганди – олеїнову кислоту та олеїламін. Етилбензен застосовували як антирозчинник. Кристали $CsPbBr_3$ попередньо подрібнювали у ступці, відважували необхідну кількість і розчиняли в ДМФА із додаванням олеїнової кислоти та олеїламіну. Отриману суміш переносили у віалу та піддавали термообробці в автоклаві MONOWAVE (Anton Paar) протягом 10 хв за температури 80 °C. Після цього відбирали 0,2 мл синтезованого розчину прекурсора і приливали до 10 мл розчину етилбензену. Поява салатового забарвлення свідчила про утворення наночастинок (НЧ) перовскіту $CsPbBr_3$.

Для дослідження залежності фотолюмінесцентних властивостей наночастинок $CsPbBr_3$ від вмісту олеїламіну в розчині прекурсора було проведено чимало синтезів, у якому варіював їхній об’єм з 0,05 до 0,09 мл, залишаючи без змін інші умови синтезу. У результаті було отримано п’ять розчинів, співвідношення компонентів для яких наведено в табл. 1.

Дослідження форми та розміру наночастинок проводили за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ). Для підготовки проб

свіжосинтезовані розчини $CsPbBr_3$ кожного складу змішували у співвідношенні 1:1 з гексаном. Після перемішування суміш центрифугували протягом 10 хв при 8 000 об/хв, відокремлюючи надосадову фазу (органічний розчин з наночастинками) від осаду. Надосадову фазу використовували для подальших досліджень форми та розміру наночастинок методом ПЕМ.

Оптичні дослідження колоїдних розчинів наночастинок $CsPbBr_3$ проводили для зразків без додавання гексану та без центрифугування. З метою оцінки впливу лігандів на фотолюмінесцентні властивості синтезованих наночастинок спектри фотолюмінесценції реєстрували також для розчинів, одержаних після додавання гексану та подальшого центрифугування.

Таблиця 1

Кількість компонентів для синтезу наночастинок $CsPbBr_3$

Table 1

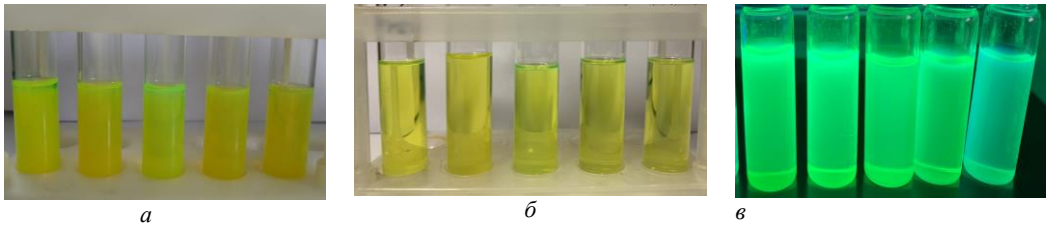
Amounts of components for the synthesis of the $CsPbBr_3$ nanoparticles

Склад	$CsPbBr_3$, г	ДМФА, мл	Олеїнова кислота, мл	Олеїламін, мл
1	0,087	2	0,2	0,05
2				0,06
3				0,07
4				0,08
5				0,09

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) реєстрували за кімнатної температури на спектрофотометрі Ocean Optics USB 650 (довжина хвилі збудження 405 нм) у кварцовій комірці (оптичний шлях 10 мм), з часом інтеграції протягом 5 с, з вихідною оптичною потужністю ~10,26 мВт. Розміри та форму наночастинок визначали за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-125К (виробник – СЕЛМІ). ПЕМ-зображення аналізували за допомогою програми ImageJ, ураховували щонайменше 60 частинок з трьох незалежних зображень для кожного складу. Гістограми побудовано на основі усереднених результатів.

2. Результати досліджень та їх обговорення

Зображення одержаних розчинів наночастинок перовскітів $CsPbBr_3$ подано на рис.1.



а *б* *в*

Рис. 1. Свіжосинтезовані колоїдні розчини НЧ $CsPbBr_3$ (зліва направо – склади 1–5):
а – в етилбензені; *б* – в суміші етилбензен–гексан (1:1) після центрифугування;
в – під дією УФ-випромінювання в суміші етилбензен–гексан (1:1) після центрифугування

Fig. 1. Freshly synthesized colloidal solutions of $CsPbBr_3$ NPs (from left to right – compositions 1–5):
a – in ethylbenzene; *b* – in a mixture of ethylbenzene–hexane (1:1) after centrifugation;
c – under the UV radiation in a mixture of ethylbenzene–hexane (1:1) after centrifugation

Як бачимо з рис. 1, після центрифугування розчини НЧ $CsPbBr_3$ не проявляють опалесценції порівняно з невідцентрифугованими. Зникнення опалесценції свідчить про ефективне видалення міцелярних утворень непрореагованих сполук (прекурсорів і стабілізаторів), а також великих агрегатів або домішок, унаслідок чого в надосаді залишаються стабільні дисперсні наночастинки.

Спектри поглинання колоїдних розчинів НЧ $CsPbBr_3$ без додавання гексану та центрифугування, одержані одразу після синтезу, а також після 600 год (25 діб) зберігання, наведено на рис. 2 (*а* і *б*, відповідно).

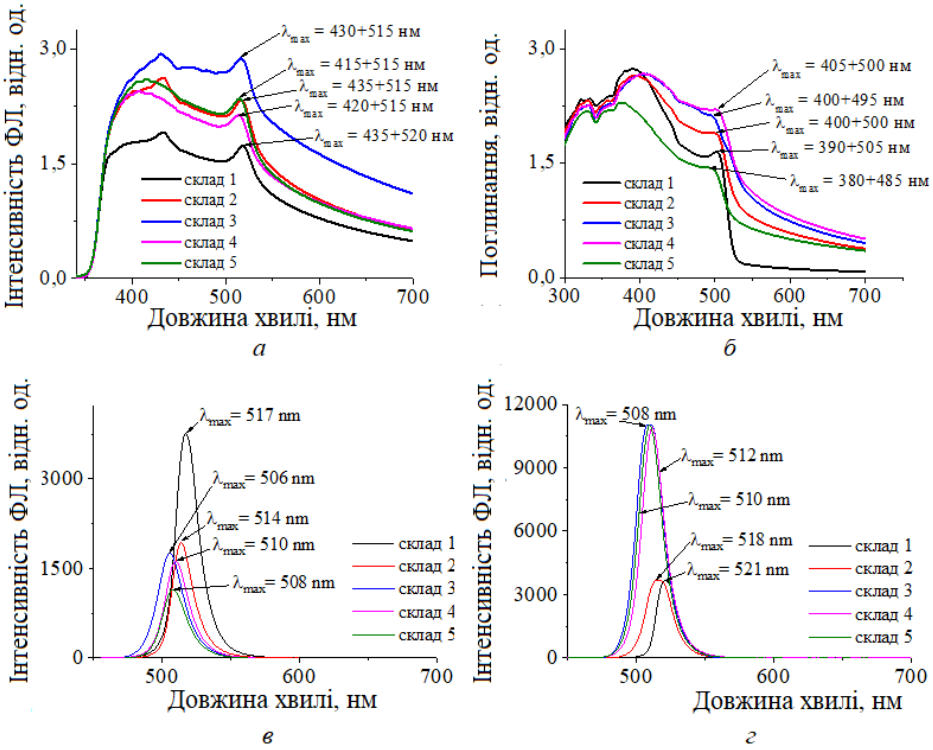


Рис. 2. Спектри поглинання та фотолюмінесценції розчинів НЧ $CsPbBr_3$ відразу після синтезу *(а, в)* та після 600 год. (25 днів) зберігання *(б, г)*
Fig. 2. Absorption and photoluminescence spectra of CsPbBr3 NP solutions immediately after synthesis (*a, c*) and after 600 hours (25 days) of storage (*b, d*)

Початкові спектри поглинання (рис. 2, *а*) характеризуються наявністю двох піків та розмитого краю, що свідчить про високу концентрацію дефектних станів у синтезованих НЧ. Згідно з літературними даними [39], переважна більшість дефектів у перовскітних НЧ має поверхневий (2D) характер і пов'язана з вакансіями Pb^{2+} або Br^- на поверхні, хоча не є винятком наявність і об'ємних (3D) дефектів кристалічної ґратки. Тривале зберігання розчинів (рис. 2, *б*) приводить до формування більш виразного краю поглинання, що може бути пов'язано зі зменшенням числа

поверхневих дефектів унаслідок часткової пасивації завдяки перерозподілу лігандів та стабілізації поверхні НЧ, а отже, – з покращенням їх структурної досконалості. Водночас зі збільшенням вмісту ОА у складах розчинів прекурсорів простежується гіпсохромний зсув їх максимумів поглинання.

Спектри випромінювання колоїдних розчинів НЧ $CsPbBr_3$ без додавання гексану і центрифугування, одержані одразу після синтезу, а також після 600 год (25 діб) зберігання, наведено на рис. 2 (*в* і *г,* відповідно).

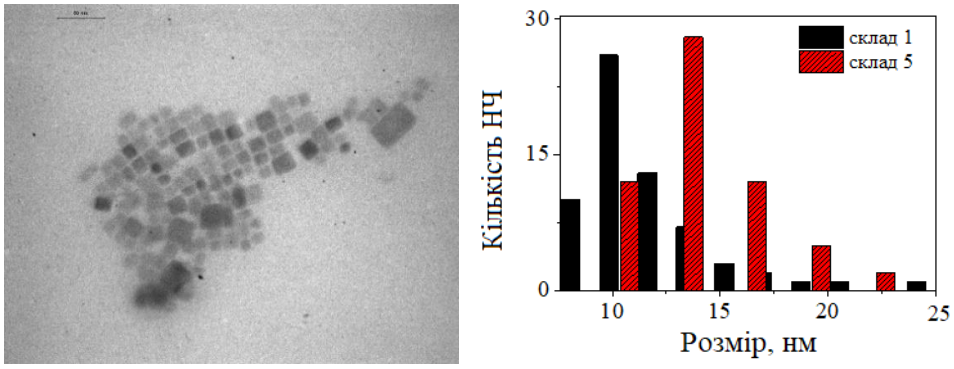
Невеликий зсув енергії випромінювання стосовно поглинання свідчить про його екситонну природу. Детальніший аналіз спектрів випромінювання показує, що серед свіжосинтезованих розчинів найвищою інтенсивністю ФЛ володіють НЧ $CsPbBr_3$, одержані в розчині з найменшим вмістом ОА (склад 1, рис. 2, *в*). Інтенсивність ФЛ для всіх інших складів є приблизно вдвічі нижчою. Простежується помітний зсув максимумів випромінювання в короткохвильову область зі збільшенням вмісту ОА у складі розчинів. Схожу поведінку автори простежували в [40]. Спектри випромінювання для всіх зразків є вузькими, що свідчить про високу монодисперсність одержаних наночастинок; ширина смуги на піввисоті (FWHM) змінюється в діапазоні 18–22 нм зі зростанням кількості ОА.

Після 600 год (25 діб) зберігання (рис. 2, *г*) інтенсивність фотолюмінесценції для розчинів із вмістом ОА 0,07 мл і вище зросла приблизно втричі, тоді як для складів з нижчим вмістом ОА залишилася практично незмінною. Такий результат можна пояснити зменшенням кількості поверхневих дефектів з часом унаслідок ефективнішої пасивації поверхні одержаних НЧ [40–42]. За цей період простежується батохромний зсув максимумів випромінювання для розчинів усіх складів порівняно зі свіжосинтезованими, що свідчить про укрупнення частинок за механізмом Оствальдівського дозрівання. Причому теж простежується гіпсохромний зсув максимумів випромінювання зі збільшенням вмісту ОА у складі розчинів.

Підсумовуючи одержані результати, можна зробити такі припущення. Відомо, що збільшення вмісту ОА під час осадження НЧ перовскітів у середовищі антирозчинника сповільнює швидкість зародкоутворення [43] та сприяє росту частинок за механізмом Оствальдівського дозрівання. Гіпсохромний зсув, який простежується у нашому випадку, може бути пов’язаний як з утворенням наночастинок меншого розміру за рахунок квантово-розмірного обмеження, так і зі зміною хімічного складу та поверхневої будови частинок за збільшення вмісту олеїламіну.

Для одержання інформації щодо розміру та форми синтезованих НЧ було проведено ПЕМ-дослідження. Усі синтезовані НЧ $CsPbBr_3$ мають у перерізі однакову квадратну форму, характерну для цього матеріалу у нанорозмірному стані (рис. 3, *а*), і відрізняються лише розмірами.

Вони демонструють схильність до агрегації, особливо для складів з малим вмістом ОА. Зі зростанням вмісту ОА спостерігається поступове збільшення середнього розміру наночастинок (рис. 3, *б*).



а *б*

Рис 3. ПЕМ зображення НЧ $CsPbBr_3$ для складу 1 *(а)*
та гістограма розподілу довжин ребра для складів 1 і 5 (*б*)
Fig. 3. TEM images of $CsPbBr_3$ NPs of compositions 1 (*a*)
and histogram of the distribution of edge length for compositions 1 and 5 (*b*)

Зі збільшенням вмісту ОА у складі розчинів спостерігається зсув максимуму ФЛ з 517 до 508 нм, що відповідає підвищенню енергії випромінювання приблизно на 0,04 еВ. Оскільки за результатами ПЕМ спостерігається збільшення середнього розміру синтезованих НЧ з 11 до 16 нм, такий незначний зсув не може бути зумовлений квантово-розмірними ефектами. Відомо, що надлишок ОА призводить до утворення комплексів із Pb, внаслідок чого частина Pb^{2+} залишається у розчині [40]. Одночасно протонований олеїламін (олеїламоній) зв'язує Br^- у вигляді іонних пар $R–NH_3^+Br^-$, що зменшує концентрацію галогеніду, доступного для формування $PbBr_6$-октаедрів у перовскітній решітці. У результаті тверда фаза стає відносно збагаченою на Cs і дефіцитною на Br, тобто формується Br-дефіцитна Cs-збагачена фаза $CsPbBr_3$. Вакансії Br діють як донороподібні дефекти, які розширюють ширину забороненої зони, що й спричиняє спостережуваний синій зсув ФЛ [44, 45]. Крім того, збільшення кількості ОА знижує швидкість нуклеації під час осадження і сприяє росту частинок за механізмом Оствальдівського дозрівання, що пояснює збільшення їхнього середнього розміру за збереження синього зсуву спектра ФЛ.

Для кращого розуміння поведінки розчину кожного складу з часом, а також впливу вмісту ОА на їх ФЛ властивості було виміряно та проаналізовано відповідні спектри випромінювання (рис. 4). Для цього використовували розчини без додавання гексану і центрифугування.

Порівнюючи зміни спектрів випромінювання НЧ $CsPbBr_3$ для різних складів у часі, можна відмітити такі закономірності. Для складу 1 (рис. 4, *а*) спостерігається висока інтенсивність ФЛ одразу після синтезу, яка практично не змінюється після 24 год витримки розчину. Проте зберігання протягом 600 год веде до двократного зниження інтенсивності ФЛ та батохромного зсуву її максимуму, що свідчить про збільшення розміру НЧ.

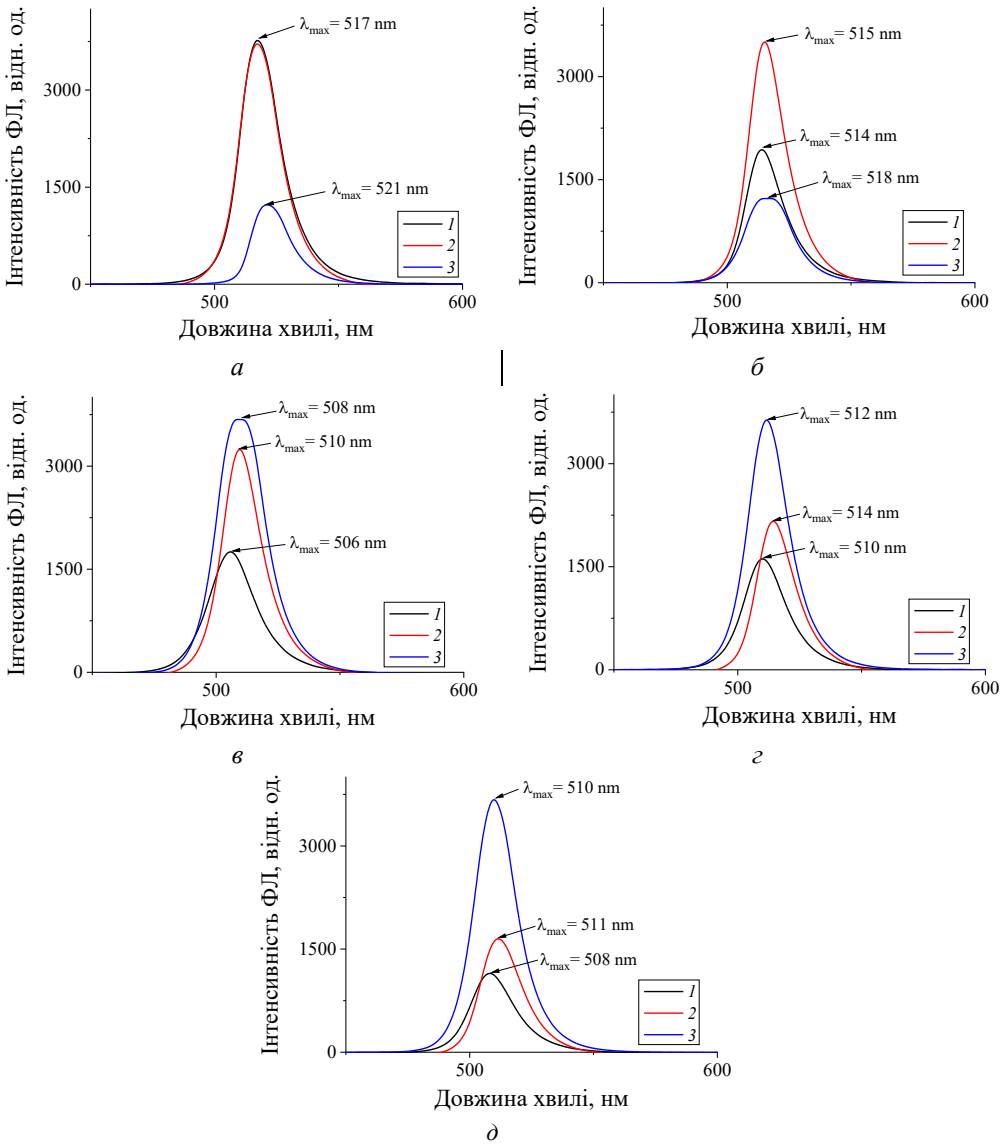


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції розчинів наночастинок $CsPbBr_3$:
1 – після синтезу; *2* – після 24 год; *3* – після 600 год зберігання;
а – склад 1; *б* – склад 2; *в* – склад 3; *г* – склад 4; *д* – склад 5
Fig. 4. Photoluminescence spectra of $CsPbBr_3$ nanoparticle solutions:
1 – after synthesis; *2* – after 24 hours; *3* – after 600 hours of storage;
a – composition 1; *b* – composition 2; *c* – composition 3; *d* – composition 4;
e – composition 5

Для складу 2 початкова інтенсивність ФЛ є нижчою порівняно зі складом 1, однак після 24 год витримки спостерігається її зростання (рис. 4, *б*). За подальшого

зберігання протягом 600 год, аналогічно до складу 1, відбувається зсув максимуму випромінювання в довгохвильову область та зниження інтенсивності ФЛ. Очевидно, невеликий вміст ОА у цих системах є недостатнім для ефективної пасивації поверхні НЧ, що призводить до деградації їх ФЛ-властивостей.

На відміну від складів із малим вмістом олеїламіну (0,05–0,06 мл) у розчинах складів 3–5, де його кількість перевищує 0,07 мл (рис. 4, *в–д*), спостерігається суттєве зростання інтенсивності ФЛ після 600 год зберігання, яке супроводжується батохромним зсувом максимумів випромінювання. Такі зміни, очевидно, зумовлені модифікацією поверхні НЧ за рахунок більшої кількості ОА, що сприяє зменшенню кількості поверхневих дефектів, підвищенню квантового виходу та стабільності колоїдних розчинів $CsPbBr_3$ [40, 44].

Для оцінки впливу лігандів було проведено дослідження колоїдних розчинів НЧ перовскітів $CsPbBr_3$ після додавання гексану і центрифугування (рис. 5, *а*).

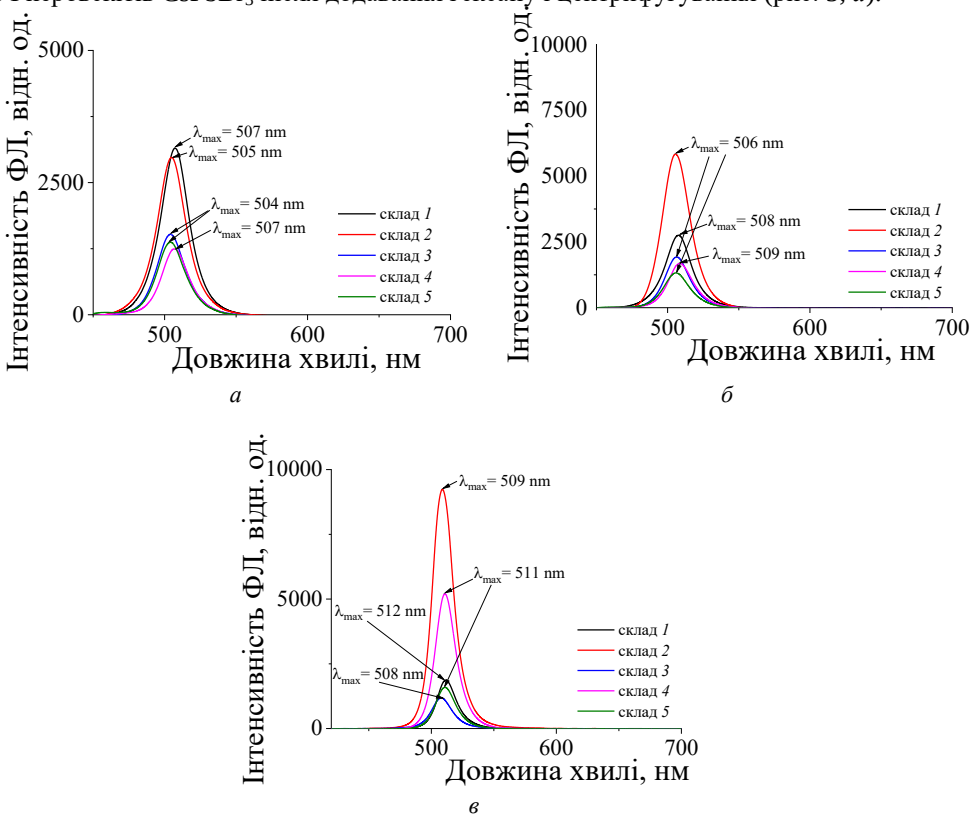


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції розчинів $CsPbBr_3$: *а* – відразу після синтезу; *б* – через 24 год і *в* – через 600 год (25 днів) зберігання

Fig. 5. PL spectra of $CsPbBr_3$ solutions: *a* – immediately after synthesis; *b* – after 24 hours; *c* – after 600 hours (25 days) of storage

Як і у випадку первинних розчинів, найвищу інтенсивність ФЛ демонструють НЧ $CsPbBr_3$ з найменшим вмістом олеїламіну (склад 1, рис. 5, *а*). Зі зростанням вмісту ОА

інтенсивність ФЛ поступово зменшується. Варто зазначити, що для розчинів після обробки значення інтенсивності ФЛ є нижчими порівняно з початковими зразками. Це, очевидно, пов'язано зі зменшенням концентрації перовскітних наночастинок та частковим видаленням лігандів у результаті центрифугування в гексані. Максимуми ФЛ для всіх зразків залишаються майже однаковими, що пояснюється однаковими умовами центрифугування. Після 24 год витримки (рис. 5, *б*) суттєве зростання інтенсивності ФЛ простежується лише для розчину складу 2.

Через 25 днів зберігання (рис. 5, *в*) відбувається помітне підвищення інтенсивності випромінювання для зразків із вмістом ОА 0,06 і 0,08 мл, тоді як для інших складів інтенсивність залишається практично сталою з незначною тенденцією до зростання. Максимуми ФЛ для всіх розчинів зсуваються в батохромну область, що свідчить про поступове укрупнення НЧ перовскіту з часом.

Порівняння спектрів випромінювання колоїдних розчинів $CsPbBr_3$ без та з додаванням гексану і центрифугуванням, а також після різних інтервалів зберігання (24 та 600 год) показує, що така обробка спричиняє зменшення інтенсивності фотолюмінесценції розчинів досліджуваних зразків. Водночас спостерігається невелике зміщення максимумів випромінювання у короткохвильову область, що може свідчити про зменшення середнього розміру наночастинок унаслідок часткового розчинення або часткового видалення більших агрегатів під час центрифугування.

4. Висновки

Одержані результати досліджень засвідчують, що збільшення вмісту олеїламіну в розчині-прекурсорі сприяє утворенню наночастинок $CsPbBr_3$ з відносно низькою інтенсивністю фотолюмінесценції одразу після синтезу, яка помітно зростає після 25 днів зберігання. Зі збільшенням вмісту олеїламіну в складі розчину прекурсору відбувається збільшення середнього розміру наночастинок з 11 до 16 нм. Додавання до колоїдного розчину синтезованих наночастинок $CsPbBr_3$ гексану з подальшим центрифугуванням сприяє ефективному видаленню залишкових реагентів і домішок із поверхні, проте часткове видалення лігандів під час цього процесу призводить до зниження інтенсивності фотолюмінесценції та стабільності колоїдних розчинів.

Отримані наночастинки $CsPbBr_3$ можуть бути використані як перспективні люмінесцентні матеріали для оптичних застосувань.

5. Подяка

Роботу підтримано грантом від Simons Foundation FI-PD-Ukraine-0001457 "Materials for food safety, energy production, and water purification". Внесок Юрія Халавки частково підтримано Науково-технологічним центром України (STCU) у межах проєкту № 6437.

Автори висловлюють подяку Володимиру Пашку (Donau Lab Ukraine) за наданий доступ до обладнання під час дослідження, а також Центру колективного користування приладами "Пористість і структура наноматеріалів" Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАНУ в особі д. х. н. Колотілова С. В. за проведення ПЕМ-досліджень.

1. *Giancaspro M., Grisorio R., Alo G.* et al. Molecular insights into the growth and time evolution of surface states of $CsPbBr_3$ nanoparticles synthesized using a scalable room temperature approach // Mater. Chem. Front. 2023. Vol. 7. Art. 2637. DOI: https://doi.org/10.1039/D3QM00243H
2. *Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I.* Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // Sci. 2017. Vol. 358, No. 6364. P. 745–750. DOI: 10.1126/science.aam7
3. *Huang H., Bodnarchuk M. I., Kershaw S. V.* et al. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2, No. 9. P. 2071–2083. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00547
4. *Akkerman Q. A., Raino G., Kovalenko M. V. and Manna L.* Genesis challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals // Nat. Mat. 2018. Vol. 17, No. 5. P. 394–405. DOI: 10.1038/s41563-018-0018-4
5. *Cui J., Liu Y., Deng Y.* et al. Efficient light-emitting diodes based on oriented perovskite nanoplatelets // Sci. Adv. 2021. Vol. 7, No. 41. Art. 8458. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c03458
6. *Liu M., Wan Q., Wang H.* et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes // Nat. Photonics. 2021. Vol. 15, No. 5. P. 379–385. DOI: 10.1038/s41566-021-00766-2
7. *Wang J., Xu Y., Zou Sh.* et al. Effective defect passivation of $CsPbBr_3$ quantum dots using gallium cations toward the fabrication of bright perovskite LEDs // J. Mater. Chem. C. 2021. Vol. 9, No. 34. P. 11324–11330. DOI: https://doi.org/10.1039/D2TC04967H
8. *Cheng L., Chi J., Su M. and Song Y.* Interface engineering of perovskite nanocrystals: challenges and opportunities for biological imaging and detection // J. Mater. Chem. C. 2023. Vol. 11, No. 24. P. 7970–7981. DOI: 10.1039/D2TC04967H
9. *Akkerman Q. A., Nguyen Tan P. T., Boehme S. C.* et al. Controlling the nucleation and growth kinetics of lead halide perovskite quantum dots // Sci. 2022. Vol. 377, No. 6613. P. 1406–1412. DOI: 10.1126/science.abq3616
10. *Zhang D., Yu Yi., Bekenstein Y.* et al. Ultrathin colloidal cesium lead halide perovskite nanowires // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, No. 40. P. 13155–13158. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.6b08373
11. *Zhu H., Sverko T., Zhang J.* et al. One-dimensional highly-confined $CsPbBr_3$ nanorods with enhanced stability: synthesis and spectroscopy // Nano Lett. 2022. Vol. 22, No. 20. P. 8355–8362. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c03458
12. *Zhou Z.-R., Liao Z.-H., Wang F.* Shape-controlled synthesis of one-dimensional cesium lead halide perovskite nanocrystals: methods and advances // J. Mater. Chem. C. 2023. Vol. 11, No. 10. P. 3409–3427. DOI: https://doi.org/10.1039/D2TC05211C
13. *Zhao Q., Chen F., Huang Q.* et al. Shape-controlled synthesis of $CsPbBr_3$ nanorods with bright pure blue emission and high stability // J. Mater. Chem. C. 2024. Vol. 12, No. 12. P. 4234–4242. DOI: https://doi.org/10.1039/D3TC04681H
14. *Otero-Martínez C., Ye J., Sung J.* et al. Colloidal metal-halide perovskite nanoplatelets: Thickness-controlled synthesis, properties, and application in light-emitting diodes // Adv. Mater. 2022. Vol. 34, No. 10. P. 2107–105. DOI: 10.1002/adma.202107105

15. *Bekenstein Y., Koscher B. A., Eaton S. W.* et al. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, No. 51. P. 16008–16011. DOI: 10.1021/jacs.5b11199
16. *Sichert J. A., Tong Yu., Mutz N.* et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets // Nano Lett. 2015. Vol. 15, No. 10. P. 6521–6527. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985
17. *Yang H., Yun R., Sun Ch.* et al. Slowing down for growth mechanism and speeding up for performance optimization based on single ligand passivated $CsPbBr_3$ nanoplatelets // Adv. Opt. Mater. 2022. Vol. 10, No. 18. Art. 2200683. DOI: https://doi.org/10.1002/adom.202200683
18. *Kunsaeng K., Infahsaeng Y.* Effects of oleylamine concentration on the synthesis of formamidinium lead halide perovskite nanocrystals and physical-optical properties unlasatree // J. Met. Mater. Miner. 2024. Vol. 34, No. 3. P. 2041. DOI: 10.55713/jmmm.v34i3.2041
19. *Schmidt L. C., Pertegas A., Gonzalez-Carrero S.* et al. Nontemplate synthesis of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, No. 3. P. 850–853. DOI: https://doi.org/10.1021/ja4109209
20. *Li X., Wu Y., Zhang Sh.* et al. $CsPbX_3$ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes // Adv. Func. Mater. 2016. Vol. 26, No. 15. P. 2435–2445. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201600109
21. *Minh D. N., Kim J., Hyon J.* et al. Room-temperature synthesis of widely tunable formamidinium lead halide perovskite nanocrystals // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, No. 13. P. 5713–5719.DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01705
22. *Abdel-Latif K., Bateni F., Crouse S. and Abolhasani M.* Flow synthesis of metal halide perovskite quantum dots: from rapid parameter space mapping to AI-guided modular manufacturing // Matter. Cell Press. 2020. Vol. 3, No. 4. P. 1053–1086. DOI: 10.1016/j.matt.2020.07.024
23. *Protesescu L., Yakunin S., Nazarenko O.* et al. Low-cost synthesis of highly luminescent colloidal lead halide perovskite nanocrystals by wet ball milling // ACS Appl. Nano Mater. 2018. Vol. 1, No. 3. P. 1300–1308. DOI: 10.1021/acsanm.8b00038
24. *Chen L. C., Tseng Z.-L., Chen Sh.-Y.* et al. An ultrasonic synthesis method for high-luminance perovskite quantum dots // Ceram. Int. 2017. Vol. 43, No. 17. P. 16032–16035. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.066
25. *Zhang F., Zhong H., Chen Ch.* et al. Brightly luminescent and colortunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology // ACS Nano. 2015. Vol. 9, No. 4. P. 4533–4542. DOI: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154
26. *Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I.* et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut // Nano Lett. 2015. Vol. 15, No. 6. P. 3692–3696. DOI: https://doi.org/10.1021/nl5048779
27. *Krieg F., Ochsenbein S. T., Yakunin S.* et al. Colloidal $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: Zwitterionic capping ligands for improved durability and stability // ACS Energy Lett. 2018. Vol. 3, No. 3. P. 641–646. DOI: https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00035

28. *Perumal A., Shendre S., Li M.* et al. High brightness formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal light emitting devices // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. Art. 36733. DOI: https://doi.org/10.1038/srep36733
29. *Prochazkova A., Demchyshyn S., Yumusak C.* et al. Proteinogenic amino acid assisted preparation of highly luminescent hybrid perovskite nanoparticles // ACS Appl. Nano Mater. 2019. Vol. 2, No. 7. P. 4267–4274. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00725
30. *Huang H., Raith J., Kershaw S. V.* et al. Growth mechanism of strongly emitting $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap // Nat. Commun. 2017. Vol. 8, No. 1. P. 996. DOI: 10.1038/s41467-017-00929-2
31. *Prochazkova A. J., Scharber M. C., Yumusak C.* et al. Synthesis conditions influencing formation of $MAPbBr_3$ perovskite nanoparticles prepared by the ligand-assisted precipitation method // Scientific Reports. 2020. Vol. 10, No. 1. P. 15720. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-72826-6
32. *Huang H., Polavarapu L., Sichert J.* et al. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, optical properties and applications // NPG Asia Mater. 2016. Vol. 8, No. 11. DOI: 10.1038/am.2016.167
33. *Bhatia H., Ghosh B., Debroye E.* Colloidal $FAPbBr_3$ perovskite nanocrystals for light emission: what's going on? // J. Mater. Chem. C. 2022. Vol. 10, No. 37. P. 13437–13461. DOI: 10.1039/D2TC01373H
34. *Haydous F., Gardner J. M., Cappel U. B.* The impact of ligands on the synthesis and application of metal halide perovskite nanocrystals // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9, No. 41. P. 23419–23443. DOI: 10.1039/D1TA05242J
35. *Mourdikoudis S., Menelaou M., Fiuza-Maneiro N.* et al. Oleic acid/ oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles // Nanoscale Horiz. 2022. Vol. 7, No. 9. P. 941–1015. DOI: 10.1039/D2NH00111J
36. *Li X., Wu Y., Zhang Sh.* et al. $CsPbX_3$ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes // Adv. Func. Mater. 2016. Vol. 26, No. 15. P. 2435–2445. DOI: 10.1002/adfm.201600109
37. *Levchuk I., Osvet A., Tang X.* et al. Brightly luminescent and color-tunable formamidinium lead halide perovskite $FAPbX_3$ (X = Cl, Br, I) colloidal nanocrystals // Nano Letters. 2017. Vol. 17, No. 5. P. 2765–2770. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04781
38. *Kanak A., Kopach O., Kanak L.* et al. Melting and Crystallization Features of $CsPbBr_3$ Perovskite // Crystal Growth Des. 2022. Vol. 22, No. 7. P. 4115–4121. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01530
39. *Brinck S., Zaccaria F., Infante I.* Defects in Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Analogies and (Many) Differences with the Bulk // ACS Energy Lett. 2019. Vol. 4, No. 7. P. 2739–2747. DOI: https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01945
40. *Huang H., Raith J., Kershaw S. V.* et al. Growth Mechanism of Strongly Emitting $CH_3NH_3PbBr_3$ Perovskite Nanocrystals with a Tunable Bandgap // Nat. Commun. 2017. Vol. 8. P. 996. DOI: https://doi.org/10.1038/s41467-017-00929-2
41. *Peters J. A., Liu Z., Yu R.* et al. Carrier recombination mechanism in $CsPbBr_3$ revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy // Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100. P. 235305. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.235305

42. *Anusha A., Yadav A., Vishnoi P., Sharma D. K.* Mixed metal halide perovskite $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ quantum dots: insight into photophysics from photoblinking studies // Nanoscale. 2025. Vol. 17, No. 9. P. 5150–5160. DOI: https://doi.org/10.1039/D4NR04879B
43. *Seth S. and Samanta A.* A Facile Methodology for Engineering the Morphology of $CsPbX_3$ Perovskite Nanocrystals under Ambient Condition // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, No. 37693. DOI: https://doi.org/10.1038/srep37693
44. *Bohn B. J., Tong Yu, Gramlich M.* et al. Boosting tunable blue luminescence of halide perovskite nanoplatelets through post-synthetic surface trap repair // Nano Letters. 2018. Vol. 18, No. 8. P. 5231–5238. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02190
45. *Liu B., Jia X., Nie Y.* et al. The thermodynamical and optical properties of surface bromine vacancy in two-dimensional $CsPbBr_3$: A first principles study // Appl. Surf. Sci. 2022. Vol. 584. P. 152626. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152626

SYNTHESIS OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF $CsPbBr_3$ PEROVSITE NANOPARTICLES AND STUDY OF THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

V. Pylypko*, V. Ivanytska, Y. Khalavka

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
Kotsiubynsky Str., 2, 58002 Chernivtsi, Ukraine
**e-mail: v.pylypko@chnu.edu.ua*

This work investigates the effect of oleylamine content on the optical properties and size of $CsPbBr_3$ perovskite nanoparticles synthesized by the LARP method using corresponding single crystals, dimethylformamide, oleic acid, and ethylbenzene as an antisolvent. The obtained $CsPbBr_3$ nanoparticles of all compositions exhibit high photoluminescence intensity and can be considered promising luminescent materials for optoelectronic applications. The results indicate that increasing the oleylamine content in the precursor solution promotes the formation of $CsPbBr_3$ nanoparticles with relatively low photoluminescence intensity immediately after synthesis, which noticeably increases after 25 days of storage. As the oleylamine content in the precursor solution increases, the average nanoparticle size grows from 11 to 16 nm, accompanied by a hypsochromic shift of the emission maximum from 517 to 508 nm, which is associated with a decrease in surface defect density. The emission spectra for all samples are narrow, indicating high monodispersity of the nanoparticles; the full width at half maximum (FWHM) increases from 18 to 22 nm with increasing oleylamine content. Washing the synthesized $CsPbBr_3$ nanoparticles with hexane effectively removes residual reagents and impurities from the surface; however, partial ligand removal during this process results in a slight reduction in photoluminescence intensity and colloidal stability. Increasing the oleyl amine amount leads to larger nanoparticles with blue-shifted emission and initially lower but aging-enhanced photoluminescence. The narrow FWHM values confirm uniform particle size distribution. Hexane washing cleans the surface but slightly reduces stability and emission intensity due to ligand loss. All samples show strong potential for use in light-emitting devices.

Keywords: $CsPbBr_3$ nanoparticles, LARP, oleic acid, oleyl amine, ethylbenzene, optical properties, photoluminescence.

Стаття надійшла до редколегії 11.11.2025
Після доопрацювання 20.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026