

Антистоксова люминесценция перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃ во фторфосфатной стеклянной матрице

© М.С. Кузнецова¹, М.Н. Батаев¹, М.А. Чукаев¹, Н.Д. Ростовцев¹, С.Ю. Вербин¹, И.В. Игнатъев¹, В.Ю. Давыдов², А.Н. Смирнов², И.А. Елисеев², Е.В. Колобкова^{3,4}

¹ Лаборатория Оптики спина Санкт-Петербургского университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, 199034 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mashakuznesova@bk.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

В окончательной редакции 23.09.2022 г.

Принята к публикации 02.10.2022 г.

Обнаружена и экспериментально исследована антистоксова люминесценция перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃ во фторфосфатной стеклянной матрице при оптическом возбуждении в низкоэнергетический край полосы люминесценции. Интенсивность антистоксовой люминесценции линейно зависит от мощности накачки и быстро увеличивается с ростом температуры. Предложена простая трехуровневая модель, хорошо описывающая основные закономерности наблюдаемого явления.

Ключевые слова: перовскиты, нанокристаллы, антистоксова люминесценция, CsPbBr₃, фторфосфатное стекло.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53782.4130-22

Введение

Оптические материалы на основе перовскитных нанокристаллов (НК) галогенидов цезия и свинца являются перспективными материалами для многих практических применений благодаря своим уникальным оптическим [1–3], оптоэлектронным [4] и фотогальваническим [5] свойствам. К настоящему времени продемонстрированы перспективы применения НК на основе CsPbX₃ для создания новых лазерных источников [6], поляризаторов [7], светодиодов [8], солнечных элементов и фотодетекторов [9]. Изменение размера или состава НК с использованием анионного и/или катионного обмена [2] позволяет значительно варьировать оптические свойства этих НК, расширяя диапазон их применения.

Большинство исследований было выполнено на коллоидных перовскитных НК [1–13]. Основным недостатком таких НК является их низкая устойчивость к окружающей среде и высокой температуре. В связи с этим для стабилизации CsPbX₃ используют различные типы защитных покрытий [14–17]. Однако этих покрытий недостаточно для защиты НК от высокой температуры. Поэтому новые подходы к созданию более стабильных НК CsPbX₃ и исследованию их оптических свойств по-прежнему актуальны.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является формирование НК в стеклянных матрицах. Было показано [18–25], что НК перовскита в стекле могут быть перспективными люминесцентными материалами

для многих применений из-за их сильного поглощения возбуждающего света и высокого квантового выхода люминесценции [26], который близок к величине квантового выхода коллоидных НК.

Выбор фторфосфатной стеклянной матрицы для формирования НК CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) мотивирован возможностью введения высоких концентраций галогенидов. Наши предыдущие исследования [27–30] выявили возможность применения фторфосфатных стекол для получения оптических материалов с уникальными свойствами. В частности, они характеризуются высокой химической стойкостью к окружающей среде и воздействию расплавленных солей при повышенных температурах.

В данной работе мы сообщаем об экспериментальном наблюдении антистоксовой люминесценции нанокристаллов CsPbBr₃ во фторфосфатной стеклянной матрице. При оптическом возбуждении в низкоэнергетический край полосы люминесценции НК наблюдается интенсивная полоса люминесценции с максимумом, сдвинутым выше энергии фотонов возбуждения (антистоксова область спектра). В работе предлагается простая модель наблюдаемого явления.

Технология приготовления образца и техника эксперимента

Исследуемый образец представляет собой фторфосфатное стекло состава

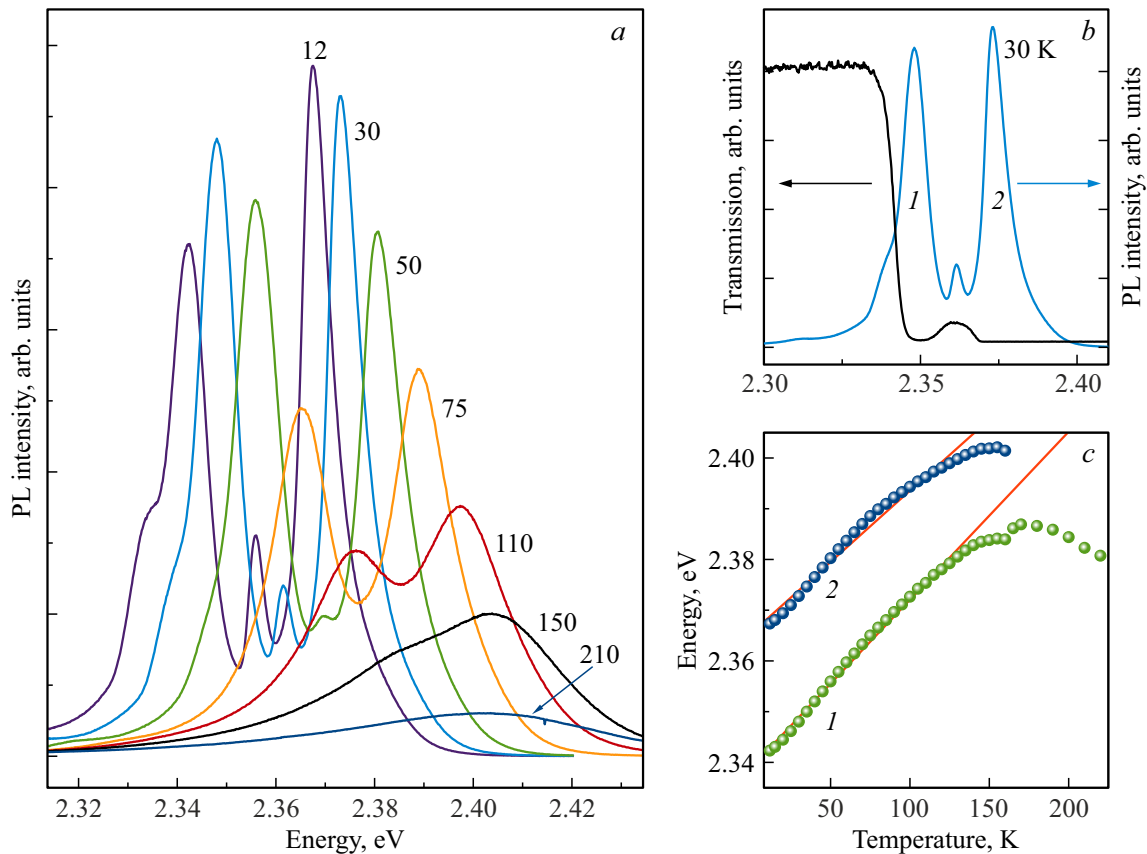


Рис. 1. (а) Спектры ФЛ нанокристаллов CsPbBr₃ при возбуждении лазерным излучением выше полосы ФЛ ($E_{\text{exc}} = 3.06$ eV). Спектры измерены в геометрии „назад“ при температурах образца, указанных у кривых в Кельвинах. $P_{\text{exc}} = 30 \mu\text{W}$. (b) Спектры ФЛ (голубая кривая) и пропускания (черная кривая), измеренные при $T = 30$ К. (c) Температурные зависимости энергии двух основных пиков ФЛ, обозначенных на рис. 1, b цифрами 1 и 2, и их линейные аппроксимации.

60Ba(PO₃)₂–15NaPO₃–12AlF₃–1Ga₂O₃–4Cs₂O–8PbF₂ (моль.%), легированное 3.4 мол.% ВаBr₂. Синтез стекла проводился в закрытом стеклотугольном тигле при $T = 1000\text{--}1050^\circ\text{C}$. В нашем случае около 50 г смешанного порошка расплавлялось в тигле в течение 30 min. Традиционный метод образования НК в стекле заключается в получении почти бесцветного прозрачного стекла с последующей длительной термообработкой при температуре стеклования, которая была определена с использованием дифференциального сканирующего калориметра STA 449F1 Jupiter Netzsch и составила 400°C . Размер НК изменялся в процессе термообработки. Для получения исследуемого образца термообработка проводилась при температуре 400°C в течение 240 min. Полученное стекло с НК было охарактеризовано с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku [26]. В рентгенограмме стекла наблюдалось несколько слабых дифракционных пиков, свидетельствующих об образовании кристаллических фаз CsPbBr₃ в стекле. Анализ рентгенограммы позволил оценить средний диаметр НК, $d = 14.5$ nm. Из анализа формы и положения полосы люминесценции получено близкое значение.

Для исследования фотолюминесценции (ФЛ) при нерезонансном возбуждении использовалась стандарт-

ная методика стационарной спектроскопии. Экспериментальная установка оснащена гелиевым криостатом замкнутого цикла охлаждения, позволяющим варьировать температуру образца в диапазоне от 10 до 300 К. Для нерезонансного возбуждения ФЛ использовался лазер с длиной волны излучения $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm (энергия фотонов $E_{\text{exc}} = 3.06$ eV). Лазерное излучение фокусировалось в 50-микронную диафрагму и затем перефокусировалось на образец с помощью короткофокусной линзы в пятно диаметром $40 \mu\text{m}$. ФЛ собиралась в геометрии „назад“. Лазерное возбуждение падало на образец под небольшим углом к оптической оси так, чтобы отраженный луч не попадал в апертуру объектива в канале сбора ФЛ на щель спектрометра INR-550 (фокусное расстояние 550 mm, дифракционная решетка 600 g/mm). Спектрометр оснащен CCD-камерой Symphony II, охлаждаемой жидким азотом, что обеспечивало низкий уровень шумов.

Для изучения антистоксовой фотолюминесценции использовалась та же самая экспериментальная установка с небольшой модификацией. В качестве источника света использовался лазер с длиной волны излучения $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm ($E_{\text{exc}} = 2.33$ eV), что соответствует длинноволновому краю полосы ФЛ. Чтобы отделить

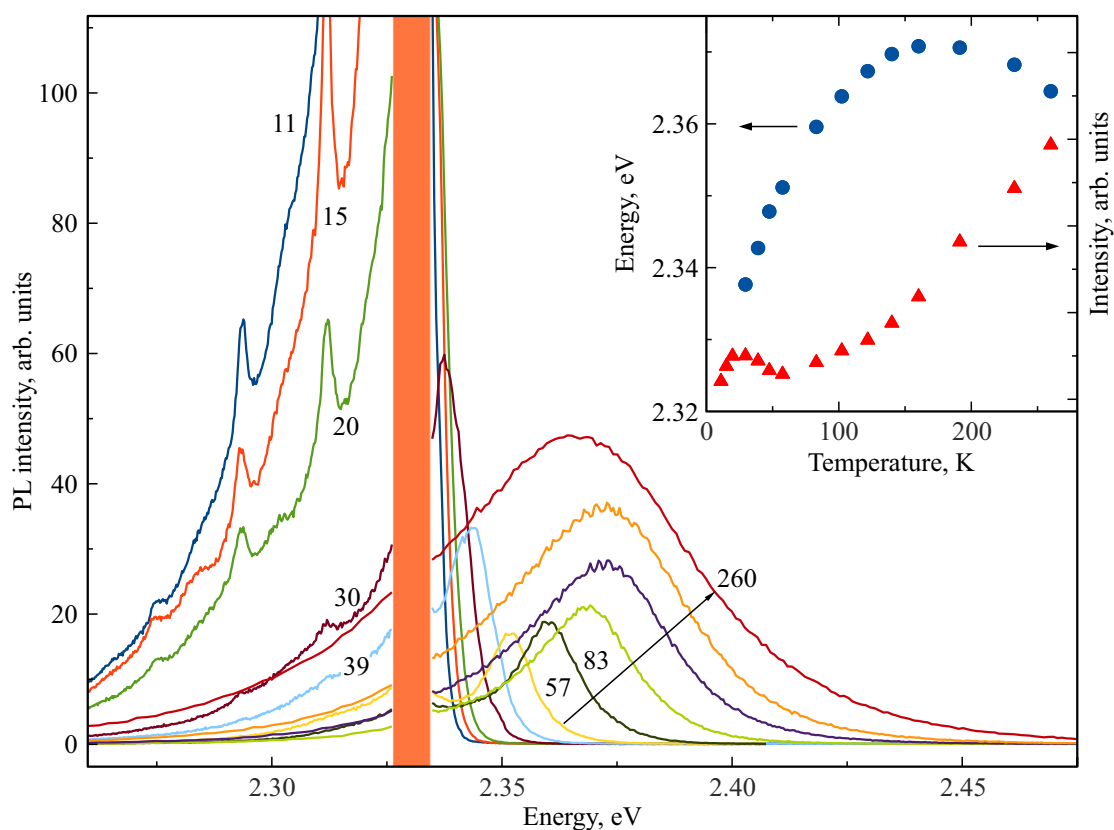


Рис. 2. Спектры ФЛ нанокристаллов CsPbBr₃ при возбуждении лазером с энергией фотонов $E_{\text{exc}} = 2.33$ eV. Спектры измерены при различных температурах образца, указанных около линий ФЛ. $P_{\text{exc}} = 1$ mW. Выше энергии возбуждения наблюдается полоса АСФЛ. На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности АСФЛ (красные треугольники) и положения ее максимума (синие кружки).

сигнал ФЛ от рассеянного излучения накачки, ФЛ образца направлялась на двойной монохроматор ДФС-24 и детектировалась охлаждаемым фотоэлектронным умножителем и системой счета фотонов.

Люминесценция при нерезонансном возбуждении

Спектры ФЛ, измеренные при коротковолновом возбуждении ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm, $E_{\text{exc}} = 3.06$ eV) и различных температурах, представлены на рис. 1, а. При низкой температуре образца в спектре наблюдается несколько узких полос в спектральном диапазоне 2.32–2.39 eV. Природа этих полос в настоящее время неясна и требует отдельного исследования. Малая ширина полос на полувысоте (меньше 10 meV) свидетельствует об узком распределении НК по размерам. На рис. 1, б показано сравнение спектра ФЛ и спектра пропускания исследуемого образца. Хорошо видно, что основные полосы ФЛ наблюдаются в области сильного поглощения образца, которое обусловлено высокой концентрацией НК в стеклянной матрице. В связи с этим детектирование ФЛ возможно только в геометрии „назад“. Эксперименты

показали, что даже в образце толщиной 100 μm в геометрии „на просвет“ ФЛ практически не наблюдается.

С ростом температуры спектр ФЛ сдвигается в область более высоких энергий, что определяется особенностями поведения зонной структуры перовскитов [31–35]. В диапазоне температур $T = 10$ –130 K сдвиг двух основных полос ФЛ хорошо описывается линейной зависимостью, $E = E_0 + sT$, с величиной наклона $s = 0.33$ meV/K для полосы с энергией $E_0 = 2.339$ eV и $s = 0.29$ meV/K для полосы с энергией $E_0 = 2.366$ eV (рис. 1, с). При дальнейшем росте температуры сдвиг полос замедляется, что связано с фазовыми переходами в перовските CsPbBr₃ [36]. Одновременно со сдвигом происходит уширение полос ФЛ, связанное, вероятно, с достаточно сильным экситон-фононным взаимодействием. Для высокоэнергетической полосы уширение имеет приблизительно линейную зависимость с константой $p = 64$ $\mu\text{eV/K}$ в диапазоне температур $T = 10$ –170 K. Линейная зависимость характерна для взаимодействия с акустическими фононами. Отметим, что величина константы p в десятки раз превышает аналогичную константу для хорошо изученного полупроводника GaAs [37].

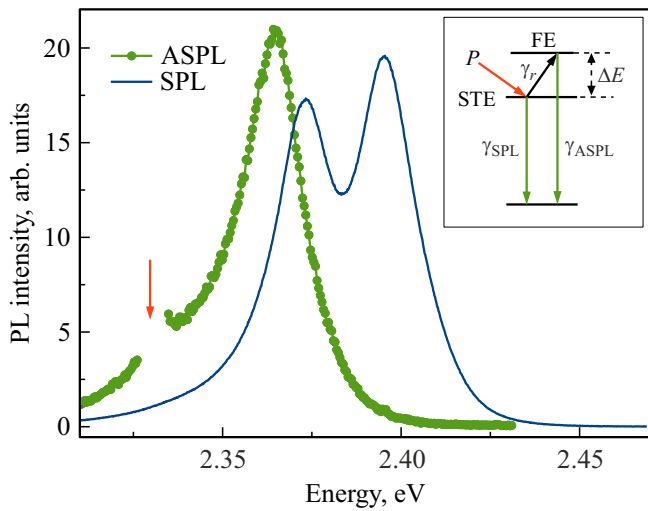


Рис. 3. Сравнение спектров ФЛ, измеренных при нерезонансном возбуждении ($E_{exc} = 3.06$ eV, синяя сплошная кривая) и резонансном возбуждении ($E_{exc} = 2.33$ eV, зеленая кривая с точками). $T = 100$ К. На вставке показана схема процессов, приводящих к АСФЛ.

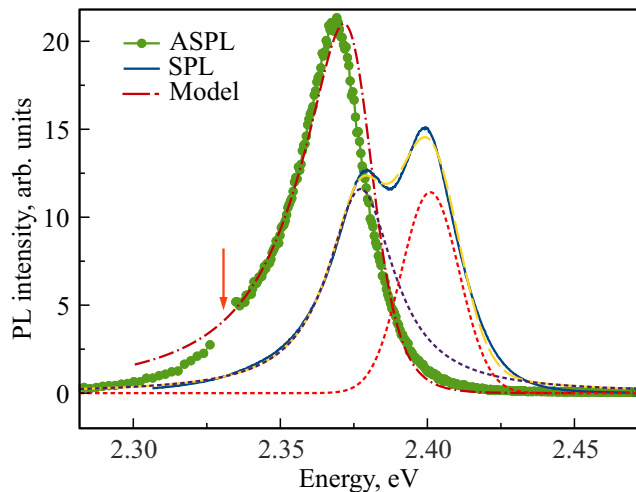


Рис. 4. Моделирование спектра АСФЛ формулой (6) для температуры $T = 120$ К. Зеленой кривой с точками показан спектр ФЛ при резонансном возбуждении ($E_{exc} = 2.33$ eV). Синей сплошной кривой показан спектр ФЛ при нерезонансном возбуждении ($E_{exc} = 3.06$ eV). Штриховыми кривыми показано разложение спектра СФЛ на гауссов (правый) и лоренцев (левый) контуры, а также их сумма. Штрихпунктирной кривой показан модельный контур АСФЛ. Значение подгоночного параметра $a = 50$.

Антистоксова люминесценция

При возбуждении нанокристаллов CsPbBr₃ в нижний край полосы излучения зеленым лазером ($\lambda = 532$ nm, $E_{exc} = 2.33$ eV) наблюдается явление антистоксовой люминесценции (АСФЛ). Пример спектров ФЛ, измеренных при резонансном возбуждении и разных температу-

рах образца, показан на рис. 2. При низких температурах образца, $T < 30$ К, наблюдается только стоксово крыло люминесценции (СФЛ) с энергией фотонов $E < E_{exc}$. Узкие пики, наблюдаемые на этом крыле, обусловлены фонными повторениями линии резонансной люминесценции.

С ростом температуры образца возгорается полоса излучения нанокристаллов с энергией фотонов $E > E_{exc}$. Это антистоксово крыло люминесценции. Интегральная интенсивность этой полосы быстро нарастает с ростом температуры и становится больше интегральной интенсивности стоксова крыла уже при $T > 50$ К (вставка на рис. 2). Эксперименты показывают, что АСФЛ наблюдается уже при малой мощности накачки в десятки μW в пятне диаметром 0.05 mm, и ее интенсивность линейно растет с ростом мощности накачки. Это свидетельствует о двухступенчатом (каскадном) механизме возбуждения АСФЛ через реальные электронные состояния.

Модель

Нужно отметить, что явление АСФЛ уже наблюдалось для перовскитных нанокристаллов в других матрицах [26,38–41]. Объяснение этого явления основано на предположении о существовании метастабильных состояний экситонов [автолокализованные экситоны (АЛЭ), self-trapped excitons (STE)] в нанокристаллах [26]. Эти состояния находятся ниже по энергии, чем состояния свободных экситонов [СЭ, free excitons (FE)]. Эксперименты показывают, что время жизни АЛЭ разбросано в большом временном интервале от долей до сотен микросекунд [42]. Важно, что время жизни АЛЭ на несколько десятичных порядков больше времени жизни СЭ, составляющего доли наносекунды [42,43]. Поэтому при нерезонансном оптическом возбуждении экситоны могут накапливаться в локализованных состояниях. Более того, они могут накапливаться даже при резонансном возбуждении, несмотря на низкий коэффициент поглощения в этой области спектра (рис. 1, b).

Нагрев нанокристаллов активизирует процесс термического выброса экситонов из локализованных состояний в свободные, из которых они быстро высвечиваются. Вследствие большой разницы времен жизни свободных и локализованных экситонов АСФЛ может наблюдаться даже при небольшом нагреве образца, когда $kT \ll \Delta E$, и скорость термического выброса экситонов еще невелика. Здесь ΔE — энергетический зазор между локализованными и свободными состояниями экситонов. На этом основана простая модель описания АСФЛ. Она схематично показана на вставке рис. 3.

Принцип описания АСФЛ заключается в следующем. Динамика населенности локализованных состояний, n_{STE} , определяется рождением экситонов за счет оптической накачки со скоростью P , излучательной рекомбинацией со скоростью γ_{SPL} и выбросом экситонов на уровень FE со скоростью γ_r . Балансное уравнение

имеет вид

$$\frac{dn_{STE}}{dt} = P - (\gamma_{SPL} + \gamma_r)n_{STE} = 0. \quad (1)$$

Здесь учтено, что при стационарной накачке производная равна нулю. Предполагается, что скорость выбросов экситонов на уровень FE определяется термоактивационным процессом

$$\gamma_r = \gamma_{r0} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]. \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) дают возможность определить температурную зависимость стоксового крыла ФЛ из локализованных состояний (формула Аррениуса):

$$I_{SPL} = \gamma_{SPL}n_{STE} = \frac{P}{1 + a \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]}, \quad (3)$$

где $a = (\gamma_{r0}/\gamma_{SPL})$. Населенность состояний свободных экситонов, n_{FE} , определяется балансным уравнением:

$$\frac{dn_{FE}}{dt} = \gamma_r n_{STE} - \gamma_{ASPL} n_{FE} = 0. \quad (4)$$

В результате интенсивность антистоксового крыла ФЛ определяется выражением

$$I_{ASPL} = \gamma_{ASPL} n_{FE} = \frac{P}{1 + \left(\frac{1}{a}\right) \exp \left[\frac{\Delta E}{kT} \right]}. \quad (5)$$

В условиях резонансного возбуждения зеленым лазером с фиксированной энергией фотонов, $E_{exc} = 2.33$ eV, энергетический зазор ΔE определяется выражением: $\Delta E = E - E_{exc}$. В ансамбле нанокристаллов есть разброс энергий состояний свободных экситонов (FE), из которых происходит излучение АСФЛ. Этот разброс можно смоделировать, анализируя спектр ФЛ при ее нерезонансном возбуждении. Анализ показывает, что нижний по энергии пик ФЛ хорошо моделируется контуром Лоренца (рис. 4), а не контуром Гаусса, обычно хорошо описывающим неоднородное уширение. Возможной причиной этого является наличие так называемого урбаховского хвоста локализованных состояний [44]. В результате спектр $I_{ASPL}(E)$ можно смоделировать следующей формулой:

$$I_{ASPL}(E) = \frac{P}{1 + \left(\frac{1}{a}\right) \exp \left[\frac{\Delta E}{kT} \right]} \cdot \frac{A}{1 + [(E - E_0)/(\delta E)]^2}. \quad (6)$$

Здесь E_0 — положение максимума контура Лоренца, а δE — его полуширина на полувысоте.

На рис. 4 показано моделирование спектра АСФЛ формулой (6). Видно, что модельный контур хорошо воспроизводит основные особенности спектра АСФЛ, в частности, его сдвиг в красную область спектра и форму полосы ФЛ. Следует подчеркнуть, что в моделировании использован всего один подгоночный параметр (кроме масштабного множителя интенсивности ФЛ). Это

означает, что описанная модель адекватно описывает наблюдаемое явление.

Хорошее описание спектра АСФЛ наблюдается и при более высоких температурах нанокристаллов. С понижением температуры, однако, оно несколько ухудшается. В частности, не полностью описывается сдвиг полосы АСФЛ вниз по энергии. При этом параметр a с понижением температуры приходится увеличивать вплоть до $a = 100$ при $T = 40$ К. Значение параметра a определяется соотношением предельной скорости термостимулированного выброса экситонов в свободные состояния и скорости их рекомбинации из локализованных состояний. Большие значения этого параметра обусловлены малой скоростью рекомбинации локализованных экситонов. Вариация этого параметра при изменении температуры, вероятно, связана со сдвигом энергии экситонных состояний, в результате чего лазерное излучение с фиксированной энергией фотонов возбуждает ансамбли различных по размеру НК.

Заключение

Обнаруженный в работе эффект антистоксовой ФЛ обусловлен наличием в нанокристаллах CsPbBr₃ долгоживущих экситонных состояний. Термический выброс экситонов в свободные состояния сопровождается их быстрой рекомбинацией с излучением фотонов в антистоксовой области спектра. Простая трехуровневая модель позволяет хорошо описать энергетический сдвиг и форму полосы АСФЛ, используя данные о ФЛ, полученные при нерезонансном оптическом возбуждении.

Благодарности

Авторы благодарят А.Ю. Серова за помощь в исследовании спектров пропускания.

Финансирование

Авторы благодарят СПбГУ за финансовую поддержку в рамках гранта № 91182694.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, H. Zeng. Adv. Funct. Mater., **26**, 2435–2445 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201600109
- [2] S. Yakunin, L. Protesescu, F. Krieg, M.I. Bodnarchuk, G. Nedelcu, M. Humer, G. De Luca, M. Fiebig, W. Heiss, M.V. Kovalenko. Nature, **6**, 8056 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9056
- [3] P. Ramasamy, D.H. Lim, B. Kim, S.H. Lee, M.S. Lee, J.S. Lee. Chem. Commun., **52**, 2067–2070 (2016). DOI: 10.1039/c5cc08643d

- [4] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 982–988 (2014). DOI: 10.1039/c3ee43822h
- [5] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **15**, 3692–3696 (2015). DOI: 10.1021/nl5048779
- [6] F.O. Saouma, C.C. Stoumpos, J. Wong, M.G. Kanatzidis, J. Jang. *Nature Commun.*, **8**, 742 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00788-x
- [7] D. Wang, D. Wu, D. Dong, W. Chen, J. Hao, J. Qin, B. Xu, K. Wang, X. Sun. *Nanoscale*, **8**, 11565–11570 (2016). DOI: 10.1039/c6nr01915c
- [8] S. Pathak, N. Sakai, F.W.R. Rivarola, S.D. Stranks, J. Liu, G.E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J.T. Griffiths, A.A. Haghighirad, A. Pellaroque, R.H. Friend, H.J. Snaith. *Chem. Mater.*, **29**, 5168–5173 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03769
- [9] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Graetzel, H. Han. *Science*, **345**, 295–298 (2014). DOI: 10.1126/science.1254763
- [10] A Swarnkar, V. Kumar Ravi, R. Chulliyil, M. Irfanullah, A. Chowdhury, A. Nag. *Chem. Int. Ed*, **54**, 15424–15428 (2015). DOI: 10.1002/anie.201508276
- [11] H. Huang, B. Chen, Z. Wang, T.F. Hung, A.S. Susha, H. Zhong, A.L. Rogach. *Chem. Sci.*, **7**, 5699–5703 (2016). DOI: 10.1039/C6SC01758D
- [12] S. Pathak, N. Sakai, F.W.R. Rivarola, S.D. Stranks, J. Liu, G.E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J.T. Griffiths, A.A. Haghighirad, A. Pellaroque, R.H. Friend, H. J. Snaith. *Chem. Mater.*, **27**, 8066–8075 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03769
- [13] L. Protesescu, S. Yakunin, O. Nazarenko, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 1300–1308 (2018). DOI: 10.1021/acsanm.8b00038
- [14] Y. Wei, Z. Cheng, J. Lin. *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 310–350 (2019). DOI: 10.1039/c8cs00740c
- [15] B. Chen, P.N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang. *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3842–3867 (2019). DOI: 10.1039/C8CS00853A
- [16] Z. Zhiqin, Lihong L., Y. Facheng, Jun Zhao. *J. Lum.*, **216**, 116722 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116722
- [17] J. Ren, T. Li, X. Zhou, X. Dong, A.V. Shorokhov, M.B. Semenov, V.D. Krevchik, Y. Wang. *Chem. Eng. J.*, **358**, 30–39 (2019). DOI: 10.1016/j.ccej.2018.09.149
- [18] S. Liu, Y. Luo, M. He, X. Liang, W. Xiang. *J. Europ. Ceramic Soc.*, **38**, 1998–2004 (2018). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.012
- [19] S. Liu, M. He, X. Di, P. Li, W. Xiang, X. Liang. *Ceram. Inter.*, **44**, 4496–4499 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.012
- [20] P. Li, C. Hu, L. Zhou, J. Jiang, Y. Cheng, M. He, X. Liang, W. Xiang. *Mater. Lett.*, **209**, 483–485 (2017). DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.079
- [21] B. Ai, Ch. Liu, Z. Deng, J. Wang, J. Han, X. Zhao. *Phys. Chem. Phys.*, **19**, 17349–17355 (2017). DOI: 10.1039/c7cp02482g
- [22] B. Ai, C. Liu, J. Wang, J. Xie, J. Han, X. Zhao. *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 2875–2877 (2016). DOI: 10.1111/jace.14400
- [23] Y. Ye, W. Zhang, Z. Zhao, J. Wang, C. Liu, Z. Deng, X. Zhao, J. Han. *Adv. Optical Mater.*, **7**, 1801663 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801663
- [24] S. Liu, M. He, X. Di, P. Li, W. Xiang, X. Liang. *Ceram. Inter.*, **44**, 4496–4499 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.012
- [25] E.V. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, N.V. Nikonorov. *J. Non-Cryst. Solids*, **563**, 120811 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120811
- [26] X. Ma, F. Pan, H. Li, P. Chen, C. Ma, L. Zhang, H. Niu, Y. Zhu, S. Xu, H. Ye. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 5989 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02289
- [27] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, V.D. Petrikov, V.G. Melekhin. *Glass Phys. Chem.*, **28**, 251–255 (2002). DOI: 10.1023/A:1019918530283
- [28] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova I.E. Yakovlev. *J. Europe. Ceram. Soc.*, **19**, 865–869. (1999). DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00333-1
- [29] E. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, N. Nikonorov. *ACS APPL. Nano Mater.*, **2**, 6928–6938 (2019). DOI: 10.1021/acsanm.9b01419
- [30] E. Kolobkova, Z. Lipatova, A. Abdrshin, N. Nikonorov. *Optical Materials*, **65**, 124–128 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.033
- [31] G. Mannino, I. Deretzi, E. Smecca, A. La Magna, A. Alberti, D. Ceratti, D. Cahen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 2490 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00295
- [32] B.T. Diroll, H. Zhou, R.D. Schaller. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1800945 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201800945
- [33] B.T. Diroll, G. Nedelcu, M.V. Kovalenko, R.D. Schaller. *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1606750 (2017). DOI: 10.1002/adfm.201606750
- [34] B. Ai, C. Liu, Z. Deng, J. Wang, J. Han, X. Zhao. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 17349–17355 (2017). DOI: 10.1039/C7CP02482G
- [35] O.V. Kozlov, R. Singh, B. Ai, J. Zhang, C. Liu, V.I. Klimov. *Zeitschrift Fur Phys. Chem.*, **232**, 1495–1511 (2018). DOI: 10.1515/zpch-2018-1168
- [36] S.Z. Liu, A.R. DeFilippo, M. Balasubramanian, Z.X. Liu, S.G. Wang, Y. Chen, S. Chariton, V. Prakapenka, X.P. Luo, L.Y. Zhao, J. San Martin, Y.X. Lin, Y. Yan, S.K. Ghose, T.A. Tyson. *Advanced Science*, **8**(18), 2003046 (2021). DOI: 10.1002/advs.202003046
- [37] A.S. Kurdyubov, A.V. Trifonov, I.Ya. Gerlovin, B.F. Gribakin, P.S. Grigoryev, A.V. Mikhailov, I.V. Ignatiev, Yu.P. Efimov, S.A. Eliseev, V.A. Lovtcius, M. Assmann, M. Bayer, A.V. Kavokin. *Phys. Rev. B*, **104**, 035414 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.035414
- [38] A.G. del Águila, T. Thu Ha Do, J. Xing, Wen Jie Jee, J.B. Khurgin, Q. Xiong. *Nano Research*, **13**(7), 1962–1969 (2020). DOI: 10.1007/s12274-020-2840-7
- [39] S. Zhang, M. Zhukovskiy, B. Jankó, M. Kuno. *NPG Asia Mater.*, **11**, 54 (2019). DOI: 10.1038/s41427-019-0156-4
- [40] B. J. Roman, N.M. Villegas, K. Lytle, M. Sheldon. *Nano Lett.*, **20** (12), 8874–8879 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c03910
- [41] W. Zhang, Y. Ye, C. Liu, J. Wang, J. Ruan, X. Zhao, J. Han. *Adv. Optical Mater.*, **9**, 2001885 (2021). DOI: 10.1002/adom.202001885
- [42] V.V. Belykh, M.L. Skorikov, E.V. Kulebyakina, E.V. Kolobkova, M.S. Kuznetsova, M.M. Glazov, D.R. Yakovlev. *Nano Lett.*, **22**, 4583–4588 (2022). DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c01673
- [43] M.A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P.C. Sercel, A. Shabaev, M.J. Mehl, J.G. Michopoulos, S.G. Lambrakos, N. Bernstein, J.L. Lyons, T. Stöferle, R.F. Mahrt, M.V. Kovalenko, D.J. Norris, G. Rainó, A.L. Efros. *Nature*, **53**, 189 (2018). DOI: 10.1038/nature25147
- [44] F. Urbach. *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953). DOI: 10.1103/PhysRev.92.1324