

Исследование временной стабильности оптических характеристик тонких пленок на основе перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃ и сополимера п(ММА-ЛМА)

© А.А. Кныш¹, Д.Г. Гулевич¹, И.Р. Набиев^{2,3}, П.С. Самохвалов^{1,2,†}

¹ Лаборатория наноинженерии, Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“ (Московский инженерно-физический институт),

115409 Москва, Россия

² ЛИФТ-Центр, Сколково,

121205 Москва, Россия

³ Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN-EA4682), Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

† e-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

В окончательной редакции 22.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

С целью повышения стабильности перовскитных нанокристаллов (ПНК) на основе CsPbBr₃ и использования их превосходных оптических характеристик при создании гибридных светодиодов, источников единичных фотонов, солнечных элементов и других оптоэлектронных устройств, детекторов рентгеновского и гамма-излучений проведены эксперименты по созданию композитных тонких плёнок на основе ПНК и сополимера метил- и лаурил-метакрилата. Исследована временная динамика изменения квантового выхода и среднего времени жизни люминесценции для образцов тонких плёнок с различными массовыми долями сополимера относительно ПНК на основе CsPbBr₃. Показано, что композитные образцы, содержащие от 10 до 20% сополимера по массе, обладают улучшенной временной стабильностью оптических характеристик, что делает их перспективными для практического использования в оптоэлектронных приложениях.

Ключевые слова: перовскитные нанокристаллы, тонкие пленки, кинетика люминесценции, квантовый выход.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56615.5588-23

Введение

Среди различных классов коллоидных нанокристаллов (НК) одними из наиболее перспективных являются НК на основе галогенидов цезия-свинца с общей формулой CsPbX₃ (где X — галогенид анион), имеющие структуру минерала перовскита. Бурный рост интереса к возможности использования перовскитных нанокристаллов (ПНК) в широком диапазоне оптоэлектронных приложений начался сравнительно недавно, в 2015 г. [1]. При этом, несмотря на высокую интенсивность проводимых исследований этого перспективного класса наноматериалов, проблема долговременной структурной и оптической стабильности ПНК на сегодняшний день так и не решена. Как правило, деградацию ПНК при длительной эксплуатации вызывают такие основные внешние факторы как свет, а также влага и кислород воздуха [2,3]. Перовскиты на основе бромидов цезия-свинца считаются наиболее стабильными в ряду ПНК состава CsPbX₃ [4], однако даже они пока недостаточно стабильны для коммерческого применения. Для решения данной проблемы существует несколько подходов, среди которых допирование ПНК путем частичного замещения катионов цезия или свинца [5,6], химическая модифика-

ция поверхности ПНК путем лигандного обмена [7,8], а также инкапсулирование НК в неорганические [9,10] и органические [11–14] оболочки/матрицы. Последний метод является особенно перспективным и в направлении применения ПНК в области рентгенодиагностических исследований [13,15].

В настоящее время достигнуты значительные успехи в получении композитов на основе CsPbBr₃ и полимеров различного состава, которые позволяют в какой-то мере решить проблему стабильности ПНК. Так, Xin et. al [16] обнаружили повышение интенсивности фотолюминесценции и сохранение оптических характеристик композитных образцов ПНК состава CsPbBr₃ с полиметилметакрилатом (ПММА) и полибутилметакрилатом (ПБМА), полученных с помощью УФ полимеризации. Оказалось, что образцы ПНК-ПММА и ПНК-ПБМА при воздействии воздуха соответственно сохраняли 70 и 78% интенсивности ФЛ в течение 30 дней, а при действии воды — 54 и 56% в течение 48 h. Инкапсуляция ПНК CsPbBr₃ в матрицу полистирола (ПС) приводила к повышению устойчивости ПНК к воздействию влаги, позволяя сохранить 65% интенсивности фотолюминесценции в течение 3 дней измерений и даже до 69% интенсивности фотолюминесценции при обработке об-

разцов раствором щелочи с pH 11 [17]. Li et al. [12] показали высокую эффективность сополимера этилена и винилацетата для получения композитных тонких пленок, обладающих постоянством оптических характеристик даже после 1000 последовательных механических сгибаний и пребывания на воздухе и в воде в течение 8 и 10 дней соответственно. Кроме этого, оказалось, что образование НК CsPbBr₃ *in situ* в поливинилидендифториде приводит к получению композитных образцов с высокой термической устойчивостью, позволяющей сохранять постоянное значение квантового выхода при нагреве до 170°C [14]. Наконец, Boussoufi et al. [18], используя метод инкапсулирования в процессе изготовления композитных пленок путем распыления, получили композиты ПНК-ПММА и ПНК-ПБМА, устойчивые к воздействию света и высоких температур. Улучшенные оптические характеристики в долгосрочной перспективе показали также композиты CsPbBr₃ с полианилином [11], поливинилпирролидоном [19], полиизопропилметакрилатом [20], сополимером этилена и норборнена, а также блок-сополимерами стирола, этилена и бутилена [21].

В настоящем исследовании для снижения деструктивного влияния окружающей среды ПНК инкапсулировали в полимерную матрицу на основе сополимера ММА и лаурилметакрилата (ЛМА), полученного полимеризацией по свободно-радикальному механизму. Предложенный подход перспективен не только для эффективной защиты ПНК от влияния окружающей среды, но и для их защиты от проникновения в наноматериал тушащих люминесценцию молекул, что позволяет повысить временную стабильность композитного люминофора. Выбор состава полимерной матрицы определен высокой оптической прозрачностью и гидрофобностью сополимера. С целью изучения оптических свойств тонких пленок ПНК-п(ММА-ЛМА), определения оптимального содержания сополимера и температурного режима формирования пленок в данной работе была исследована динамика изменения кинетики люминесценции и квантового выхода ФЛ полученных образцов.

Материалы и методы исследования

Коллоидные ПНК состава CsPbBr₃ синтезировали инъекционным методом в неполярной среде при использовании олеата цезия и бромида свинца в качестве прекурсоров на основе методики, описанной в работе Protesescu et al. [22]. Подробности выполнения синтеза приведены в нашем предыдущем исследовании [23]. Концентрация полученных ПНК в исходном растворе составила 20 mg/ml. Образцы CsPbBr₃ хранили при комнатной температуре без доступа света, предварительно продув аргоном. Матрицы на основе сополимеров метилметакрилата и лаурилметакрилата в соотношении 2:1 синтезировали методом радикальной полимеризации в инертной атмосфере при температуре 95°C с ис-

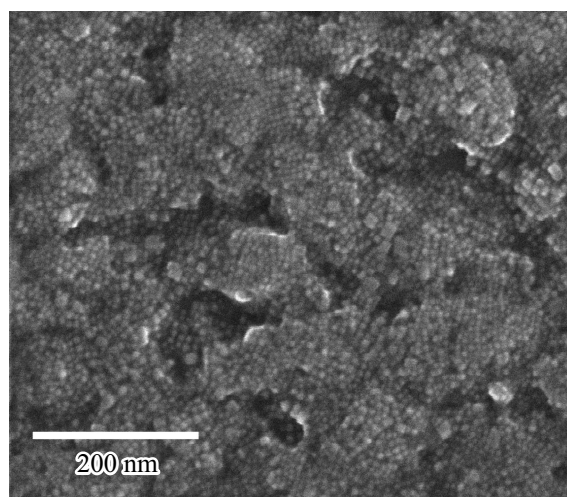


Рис. 1. Снимки СЭМ тонкой пленки на основе ПНК CsPbBr₃.

пользованием 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила) в качестве инициатора [24].

Тонкие пленки композитов ПНК CsPbBr₃ и сополимера п(ММА-ЛМА) наносили на предварительно очищенные стеклянные подложки. Очистка проводилась с помощью длительной обработки подложек в смеси концентрированной серной кислоты H₂SO₄ и дихромата калия K₂Cr₂O₇ и смеси концентрированных азотной HNO₃ и соляной HCl кислот в соотношении 1:3 по объему с промежуточным промыванием проточной и деионизированной водой. Далее стеклянные подложки высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 2 h.

Композитные тонкие пленки (ТП) получали методом вращающейся подложки [25] на установке Spin-Coater KW-4A (Chemat). Формирование пленок происходило путем нанесения на стеклянные подложки 100 μl раствора ПНК и сополимера п(ММА-ЛМА), массовую долю которого варьировали от 0 до 90% относительно содержания CsPbBr₃ в октане. Оптимальные скорость и продолжительность вращения были определены равными 2000 rpm и 60 s соответственно. Далее для изучения влияния температуры на структурные и оптические свойства ТП часть образцов отжигали при 100°C в течение 5 min.

Микроструктуру поверхности ТП изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SEM JEOL7900F с ускоряющим напряжением 30 kV.

Кинетику фотолюминесценции (ФЛ) образцов композитных ТП измеряли с интервалом в 4 дня. Полученные экспериментальные данные аппроксимировали функцией $I(t)$, считая закон изменения ФЛ двухэкспоненциальным [26]:

$$I(t) = I_0 + Q_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + Q_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (1)$$

где $I(t)$ — интенсивность ФЛ, I_0 — константа, t — время затухания, Q_1 , Q_2 — коэффициенты аппроксимированной функции при экспоненциальных множителях,

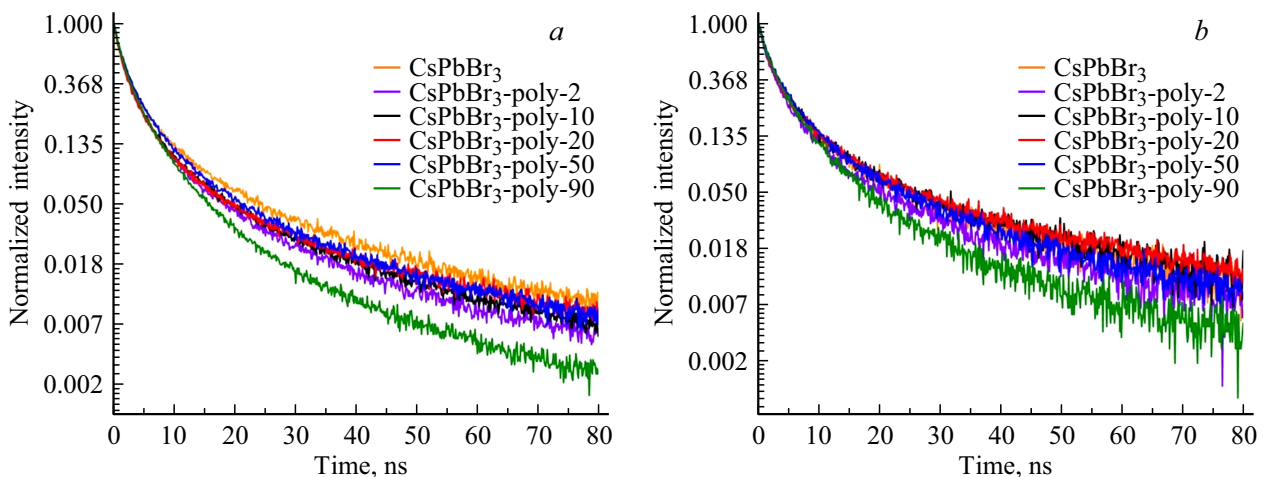


Рис. 2. Кривые затухания ФЛ образцов ТП CsPbBr₃, CsPbBr₃-poly-2, CsPbBr₃-poly-10, CsPbBr₃-poly-20, CsPbBr₃-poly-50 и CsPbBr₃-poly-90, измеренные в первый день (а) и на пятый день (б) после синтеза.

τ_1 , τ_2 — постоянные времени быстрой и медленной компонент затухания ФЛ соответственно.

Среднее время жизни люминесценции (τ_{av}) вычисляли [27] по формуле

$$\tau_{av} = \frac{\sum_{i=1}^p Q_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^p Q_i \tau_i}, \quad (2)$$

где p — число компонент затухания ФЛ.

1. Результаты и обсуждение

Методом вращающей подложки были изготовлены образцы композитных ТП на основе ПНК и сополимера п(ММА-ЛМА) с массовым содержанием 0, 2, 10, 20, 50 и 90% относительно CsPbBr₃. По изображениям сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1) можно судить, что установленные параметры эксперимента позволяют получать ТП с достаточно равномерным покрытием подложки ПНК. Локальные пористые структуры, по-видимому, образовались при улетучивании растворителя. На рис. 2 приведены кривые затухания ФЛ изготовленных ТП, зарегистрированные сразу после нанесения пленок на подложки и на пятый день после изготовления.

На основании полученных экспериментальных данных было рассчитано среднее время жизни ФЛ полученных образцов (таблица). Согласно таблице изменение среднего времени жизни ФЛ полученных ТП при увеличении концентрации сополимера происходит немонотонно. Так, наименьшим значением τ_{av} характеризуется образец композитной ТП с наибольшей концентрацией сополимера (90%), далее среднее время жизни ФЛ увеличивается в ряду CsPbBr₃-poly-2, CsPbBr₃-poly-10, CsPbBr₃-poly-20 и чистый CsPbBr₃ (рис. 2, а, таблица). При этом вид кривых кинетики ФЛ для образцов CsPbBr₃-poly-20 и CsPbBr₃-poly-50 идентичен, о чем

свидетельствуют их τ_{av} (таблица). Измерения кинетики ФЛ на пятый день (рис. 2, б, таблица) показали схожую тенденцию, за исключением образца CsPbBr₃-poly-20 с максимальным значением τ_{av} . Рассчитанные значения средних времен жизни ФЛ композитных образцов находятся в пределах погрешностей, а в случае ТП чистых ПНК CsPbBr₃ согласуются с литературными данными [28]. Увеличение τ_{av} на пятый день наблюдений, в особенности в случае ТП CsPbBr₃-poly-20, вероятно, связано с релаксацией напряжений, а также удалением из пленок молекулярного кислорода (МК), который является основным агентом тушения ФЛ [29] и содержится в объеме свежеформированных композитных образцов.

Расхождение аппроксимации биэкспоненциальной функцией с теоретическим моноэкспоненциальным законом может говорить о наличии агрегатов и неоднородном распределении НК в слое ТП. В таком случае появляется возможность выделить в объеме композита области, излучающие фотоны с различными характерными временами. В частности, процессы тушения ФЛ могут быть обусловлены безызлучательной рекомбинацией носителей заряда и диполь-дипольным переносом энергии по механизму FRET [30].

Также увеличение среднего времени жизни ФЛ, зафиксированное на пятый день измерений, может быть обусловлено и изменением степени агрегации ПНК CsPbBr₃ в полученных образцах. На протекание этого процесса, по-видимому, влияет структура полимерной матрицы, определяемая концентрацией п(ММА-ЛМА). В результате аппроксимации экспериментальных кривых затухания ФЛ (таблица) было выявлено, что вклад долгоживущей компоненты кинетики люминесценции сформированных образцов ТП увеличивается во времени, что соответствует увеличению доли индивидуальных ПНК в объеме композита. Последнее обстоятельство связано с присутствием в полимерной матрице фрагментов ЛМА, которые более совместимы с поверхностью ПНК.

Средние времена жизни ФЛ ТП на основе ПНК CsPbBr₃ и сополимера п(ММА-ЛМА)

Образец ТП	Массовая доля п(ММА-ЛМА), %	τ_1 , ns (первый день)	τ_2 , ns (первый день)	τ_1 , ns (пятый день)	τ_2 , ns (пятый день)	τ_{av} , ns (первый день)	τ_{av} , ns (пятый день)
CsPbBr ₃	0	2.1	17.0	2.1	16.5	12.6 ± 0.3	12.2 ± 0.3
CsPbBr ₃ -poly-2	2	2.1	13.7	2.1	14.7	9.4 ± 0.2	10.6 ± 0.3
CsPbBr ₃ -poly-10	10	2.0	14.5	2.4	19.1	10.1 ± 0.2	13.7 ± 0.4
CsPbBr ₃ -poly-20	20	2.0	15.4	2.3	19.8	10.8 ± 0.3	14.3 ± 0.4
CsPbBr ₃ -poly-50	50	2.3	15.6	2.4	16.2	10.9 ± 0.2	11.7 ± 0.3
CsPbBr ₃ -poly-90	90	2.0	9.6	2.2	10.7	6.9 ± 0.1	7.9 ± 0.2

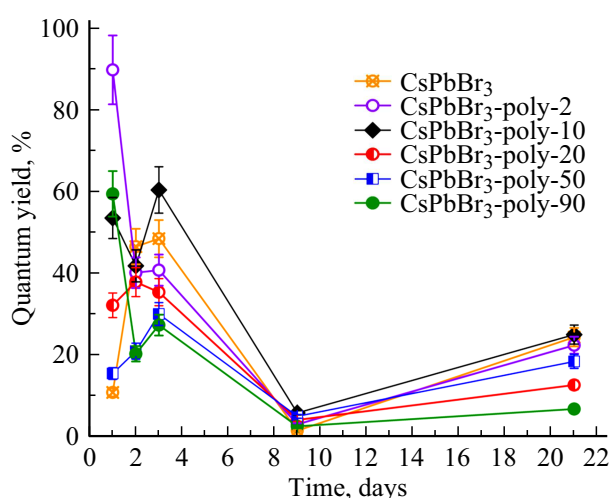


Рис. 3. Динамика изменения КВ ФЛ образцов CsPbBr₃, CsPbBr₃-poly-2, CsPbBr₃-poly-10, CsPbBr₃-poly-20, CsPbBr₃-poly-50 и CsPbBr₃-poly-90 при хранении в нормальных условиях.

В дополнение к измерениям кинетики было проведено наблюдение за квантовым выходом (КВ) ФЛ тонких пленок в течение 20 дней. В начале измерений было выявлено резкое скачкообразное снижение КВ ФЛ с последующим плавным увеличением этой величины во времени (рис. 3). Первоначальное падение КВ, вероятно, связано с протеканием переходных процессов в объеме ТП и влиянием МК. Увеличение КВ в процессе длительного хранения полученных образцов может быть обусловлено дальнейшим снижением концентрации МК в объеме ТП. Так как равновесие в ТП наступает с течением времени из-за неравномерного улетучивания МК из сформированных образцов, то вероятны колебания КВ во времени (рис. 3). Согласно полученным данным о КВ за 20 дней измерений, можно сделать вывод о том, что среди композитных образцов наибольший стабилизирующий эффект наблюдается в случае массовой доли сополимера п(ММА-ЛМА), равной 20%.

На основании приведенных на рис. 4 данных можно сделать вывод о том, что с течением времени КВ ФЛ уменьшается при возрастании доли сополимера в композите. По-видимому, это вызвано тем, что избыточная доля сополимера п(ММА-ЛМА) может способствовать сегрегации фаз ПНК и сополимера, что приводит к относительному увеличению доли ПНК в агрегированном состоянии.

Чтобы проверить выдвинутую гипотезу о стабилизации композита за счет присутствия в полимере фрагментов ЛМА, дополнительно были изготовлены образцы композитных ТП с малым содержанием сополимера, подвергнутые отжигу при температуре 100°C в течение 5 min сразу после изготовления. В этом случае предполагаемая диссоциация агрегатов должна происходить в процессе отжига. В результате экспериментов было выявлено, что термическая обработка не оказывает существенного влияния на КВ ФЛ. Тем не менее было обнаружено увеличение среднего времени жизни ФЛ отожженных образцов, что говорит о быстром прекращении переходных процессов и улетучивании МК из объема ТП. На рис. 4 приведено сравнение динамики изменения среднего времени жизни ФЛ для ТП, чистых ПНК и композитной ТП с массовым содержанием сополимера, равным 10% (CsPbBr₃-poly-10). Из рисунка видно, что процедура отжига пленки действительно эффективна с точки зрения ускорения релаксационных процессов в композитах. Следует отметить, что улучшения оптических характеристик образцов, содержащих массовую долю сополимера в композите свыше 50%, в результате термической обработки пленок не было обнаружено.

В результате проведенных экспериментов было выявлено увеличение значения τ_{av} с течением времени, поэтому можно ожидать и одновременного увеличения КВ ФЛ исследуемых образцов, однако это не наблюдалось. Данное противоречие можно объяснить физической природой ПНК, которые схожи с широко известными халькогенидными квантовыми точками (КТ). Для последних характерны процессы переноса зарядов [31], что приводит к изменению значений КВ ФЛ

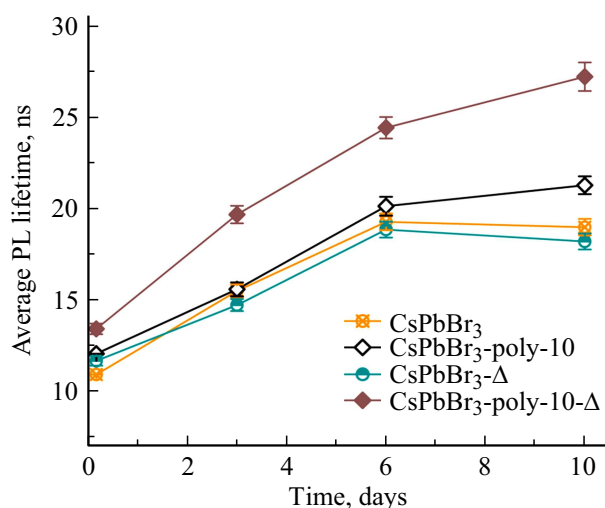


Рис. 4. Динамика изменения средних времён жизни ФЛ образцов ТП CsPbBr₃ и CsPbBr₃-poly-10 в сравнении с образцами, подвергшимися термической обработке (CsPbBr₃-Δ и CsPbBr₃-poly-10-Δ).

во времени [32]. Среди ансамбля НК в объеме сформированных образцов можно выделить две группы ПНК: „выключенные“, которые только поглощают излучение в широком спектре и в которых возбуждение снимается за счёт неизлучательных процессов, и „включенные“, которые поглощают и переизлучают поглощаемый свет. Далее излучающие ПНК можно разделить на два класса, отвечающие за быструю и медленную компоненты кинетики ФЛ соответственно: ПНК, находящиеся в нормальном, „включенном“ состоянии, и „серые“ ПНК, несущие дополнительный заряд [32]. При длительном облучении образцов (например, при проведении измерений) среди ансамбля наночастиц может увеличиваться доля „выключенных“ НК за счет фотоиндуцированного переноса электронов в объем полимерной матрицы, что приведёт к уменьшению КВ ФЛ, но не повлияет на измерения кинетики затухания ФЛ. С другой стороны, параллельно процессу „выключения“ части ПНК будет происходить нейтрализация изначально заряженных, „серых“ НК, что приведет к увеличению доли НК с медленной компонентой кинетики и соответственно к увеличению τ_{av} , что и демонстрирует рис. 4. Подводя итог, стоит отметить, что описанные выше процессы могут объяснить возникшее противоречие, связанное с увеличением τ_{av} и одновременным уменьшением КВ ФЛ.

Заключение

Методом вращающейся подложки получены образцы композитных ТП на основе ПНК CsPbBr₃ и сополимера п(ММА-ЛМА) с массовой долей последнего в диапазоне от 0 до 90% относительно содержания НК. Измерение кинетики в течение длительного времени показало сложный характер зависимости оптических свойств ТП от

соотношения ПНК:полимер. Определены значения средних времен жизни и КВ люминесценции. Наилучшими параметрами при долговременном хранении обладает образец ТП, содержащий 20% сополимера. Непостоянство оптических характеристик образцов при измерениях кинетики в первый день после формирования пленок объясняется, по-видимому, влиянием тушения люминесценции в агрегатах по механизму FRET, а также наличием в объеме композита МК, концентрация которого с течением времени уменьшается вследствие улетучивания. Показано, что применение процедуры термической обработки ТП не приводит к улучшению оптических характеристик образцов с высокой долей сополимера в композите, однако в случае композитов с содержанием п(ММА-ЛМА) менее 50% наблюдается значительное увеличение среднего времени жизни ФЛ. Полученные в работе результаты позволяют видеть перспективу в создании композитных наноматериалов, которые могут использоваться в качестве светоизлучающего активного слоя гибридных светодиодов нового поколения, а также активирующего сцинтилляционного слоя в рентгеновских детекторах медицинского назначения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1413.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q.A. Akkerman, G. Rainó, M.V. Kovalenko, L. Manna. *Nat. Mater.*, **17** (5), 394–405 (2018). DOI: 10.1038/s41563-018-0018-4
- [2] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **147**, 255–275 (2016). DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.025
- [3] A.H. Slavney, R.W. Smaha, I.C. Smith, A. Jaffe, D. Umeyama, H.I. Karunadasa. *Inorg. Chem.*, **56**(1), 46–55 (2017). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01336
- [4] Q. Sun, W.-J. Yin. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (42), 14905–14908 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b09379
- [5] Z.-J. Yong, S.-Q. Guo, J.-P. Ma, J.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, Y.-M. Chen, B.-B. Zhang, Y. Zhou, J. Shu, J.-L. Gu, L.-R. Zheng, O.M. Bakr, H.-T. Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (31), 9942–9951 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b04763
- [6] G.H. Ahmed, Y. Liu, I. Bravić, X. Ng, I. Heckelmann, P. Narayanan, M.S. Fernández, B. Monserrat, D.N. Congreve, S. Feldmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **144**(34), 15862–15870 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c07111
- [7] F. Wang, W. Geng, Y. Zhou, H.-H. Fang, C.-J. Tong, M.A. Loi, L.-M. mLiu, N. Zhao. *Adv. Mater.*, **28** (45), 9986–9992 (2016). DOI: 10.1002/adma.201603062

- [8] J. De Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat, G. Nedelcu, W. Walravens, J. Maes, J.C. Martins, I. Van Driessche, M.V. Kovalenko, Z. Hens. *ACS Nano*, **10** (2), 2071–2081 (2016). DOI: 10.1021/acsnano.5b06295
- [9] H.C. Yoon, S. Lee, J.K. Song, H. Yang, Y.R. Do. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (14), 11756–11767 (2018). DOI: 10.1021/acсами.8b01014
- [10] H. Hu, L. Wu, Y. Tan, Q. Zhong, M. Chen, Y. Qiu, D. Yang, B. Sun, Q. Zhang, Y. Yin. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (1), 406–412 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b11003
- [11] Z. Zhang, L. Li, L. Liu, X. Xiao, H. Huang, J. Xu. *J. Phys. Chem. C*, **124** (40), 22228–22234 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05774
- [12] Y. Li, Y. Lv, Z. Guo, L. Dong, J. Zheng, C. Chai, N. Chen, Y. Lu, C. Chen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(18), 15888–15894 (2018). DOI: 10.1021/acсами.8b02857
- [13] J. Nie, C. Li, S. Zhou, J. Huang, X. Ouyang, Q. Xu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (45), 54348–54353 (2021). DOI: 10.1021/acсами.1c15613
- [14] P. Liang, P. Zhang, A. Pan, K. Yan, Y. Zhu, M. Yang, L. He. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (25), 22786–22793 (2019). DOI: 10.1021/acсами.9b06811
- [15] Y. Zhou, J. Chen, O.M. Bakr, O.F. Mohammed. *ACS Energy Lett.*, **6**(2), 739–768 (2021). DOI: 10.1021/acsenerylett.0c02430
- [16] Y. Xin, H. Zhao, J. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (5), 4971–4980 (2018). DOI: 10.1021/acсами.7b16442
- [17] Y. Wei, X. Deng, Z. Xie, X. Cai, S. Liang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, J. Lin. *Adv. Funct. Mater.*, **27** (39), 1703535 (2017). DOI: 10.1002/adfm.201703535
- [18] F. Boussoufi, M. Pousthomis, A. Kuntzmann, M. D’Amico, G. Patriarche, B. Dubertret. *ACS Appl. Nano Mater.*, **4** (7), 7502–7512 (2021). DOI: 10.1021/acsanm.1c01552
- [19] T. Dong, J. Zhao, G. Li, F.-C. Li, Q. Li, S. Chen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (33), 39748–39754 (2021). DOI: 10.1021/acсами.1c10806
- [20] T.A. Cohen, Y. Huang, N.A. Bricker, C.S. Juhl, T.J. Milstein, J.D. McKenzie, C.K. Luscombe, D.R. Gamelin. *Chem. Mater.*, **33** (10), 3779–3790 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c00902
- [21] G. Rainó, A. Landuyt, F. Krieg, C. Bernasconi, S.T. Ochsenbein, D.N. Dirin, M.I. Bodnarchuk, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.*, **19** (6), 3648–3653 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b00689
- [22] 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** (6), 3692–3696 (2015). DOI: 10.1021/nl5048779
- [23] D.G. Gulevich, A.A. Tkach, I.R. Nabiev, V.A. Krivenkov, P.S. Samokhvalov. *Tech. Phys.*, **68**(2), 241 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.02.55479.240-22
- [24] A. Knysh, A. Tkach, D. Gulevich, I. Nabiev, P. Samokhvalov. *Phys. At. Nucl.*, **85** (10), 1619–1624 (2022). DOI: 10.1134/S1063778822090186
- [25] V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (31), 20459–20464 (2016). DOI: 10.1021/acсами.6b04701
- [26] F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, Y. Dong. *ACS Nano*, **9** (4), 4533–4542 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b01154
- [27] Y. Li, S. Natakorn, Y. Chen, M. Safar, M. Cunningham, J. Tian, D.D.-U. Li. *Front. Phys.*, **8** (2020). DOI: 10.3389/fphy.2020.576862
- [28] X. Du, G. Wu, J. Cheng, H. Dang, K. Ma, Y.-W. Zhang, P.-F. Tan, S. Chen. *RSC Adv.*, **7** (17), 10391–10396 (2017). DOI: 10.1039/C6RA27665B
- [29] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US: Boston, MA, 2006). DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
- [30] R.M. Clegg. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **6** (1), 103–110 (1995). DOI: 10.1016/0958-1669(95)80016-6
- [31] K.V. Vokhmintcev, P.S. Samokhvalov, I. Nabiev. *Nano Today*, **11** (2), 189–211 (2016). DOI: 10.1016/j.nantod.2016.04.005
- [32] V. Krivenkov, P. Samokhvalov, M. Zvaigzne, I. Martynov, A. Chistyakov, I. Nabiev. *J. Phys. Chem. C*, **122** (27), 15761–15771 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04544