09

Влияние pH среды на спектры флюоресценции углеродных точек на основе красителя Нильский красный

© Д.К. Нельсон, А.Н. Старухин, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: d.nelson@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 октября 2024 г.
В окончательной редакции 10 октября 2024 г.
Принято к публикации 10 октября 2024 г.

Исследовано влияние щелочной среды и ультрафиолетового облучения на флюоресценцию растворов углеродных точек на основе лазерного красителя Нильский красный. Установлено, что повышение pH-среды приводит к тушению доминирующей в спектре флюоресценции углеродных точек красной полосы излучения и усилению зеленой полосы, причем такое же поведение флюоресценции оказывается характерным для растворов Нильского красного. Показано, что тушение красной флюоресценции углеродных точек и Нильского красного сопровождается резким ослаблением соответствующих полос в спектрах поглощения исследованных флюорофоров. Аналогичный эффект наблюдался и в флюоресценции растворов углеродных точек и Нильского красного с нейтральным pH ≈ 7 в результате облучения их ультрафиолетовым светом в спектральном диапазоне 248–400 nm. Влияние щелочной среды и ультрафиолетового облучения на оптические характеристики флюорофоров связывается с инициируемыми этими внешними факторами химическими и фотохимическими реакциями в исследованных системах. Обсуждена возможная природа излучающих центров, вовлеченных в реакции.

Ключевые слова: углеродные точки, спектры поглощения, спектры люминесценции, pH-эффект, ультрафиолетовая обработка.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59864.299-24

Введение

Понятие „углеродные точки“ было впервые введено в научную литературу в 2006 г. для обозначения люминесцирующих углеродных наночастиц, синтезированных путем лазерной абляции углеродной мишени [1]. Углеродные точки (УТ) представляют собой наночастицы размером менее 10 nm из кристаллического графита либо турбостратного углерода с атомами в состоянии sp^2-гибридизации [2]. УТ представляют интерес как новый тип люминофоров, в котором удачно сочетаются такие качества, как яркая фотолюминесценция, низкая токсичность, дешевизна и относительная простота синтеза. Эта совокупность свойств выгодно отличает УТ от полупроводниковых квантовых точек. В процессе синтеза УТ поверхность графитового ядра оказывается обогащенной различными функциональными группами (карбонильными, карбоксильными и др.), которые существенным образом определяют оптические свойства, химическую активность, степень гидрофильности и другие характеристики УТ [3–7]. Возможность функционализации поверхности наноточки различными функциональными группами открывает путь к целенаправленному изменению ее свойств [8,9]. Уникальные люминесцентные и физико-химические свойства УТ, включая возможность изменения длины волны излучения при изменении частоты возбуждающего света, отсутствие мерцания, характерного для полупроводниковых квантовых точек [10], обеспечивают им большой потенциал для широкого применения. Наряду с применением в оптоэлектронике, устройствах хранения и преобразования информации, катализе, химическом зондировании, УТ представляют особый интерес с точки зрения различных биомедицинских приложений [11–15]. Успешное применение УТ в различных приложениях предполагает всестороннее изучение влияния различных внешних факторов, в частности, факторов окружающей среды на их свойства. В целом ряде работ (см. обзор [10]) отмечена высокая чувствительность флюоресценции (ФЛ) УТ к водородному показателю (pH) среды, что, в частности, открывает перспективы применения УТ в качестве pH-сенсоров. Установлено, что влияние pH-среды может выражаться в изменении интенсивности [16,17] и спектральном сдвиге полос люминесценции УТ [18–21]. Относительно сложная структура УТ с графитовым ядром и поверхностью, богатой карбоксильными, гидроксильными, карбонильными и другими функциональными группами, которые могут взаимодействовать с ионами H^+/OH^- (определяющих pH-раствора), затрудняет анализ механизма pH зависимости ФЛ УТ. Хотя к настоящему времени предложено несколько механизмов для объяснения pH-чувствительности УТ, единого мнения о том, какая именно особенность их структуры определяет эту чувствительность, пока нет [10]. В этой связи существенным является наблюдение неизвестных ранее особенностей влияния pH-раствора на ФЛ УТ, а также сравнительное

исследование влияния pH на ФЛ УТ и соответствующих прекурсоров.

Известно, что люминесцентные характеристики УТ зависят от условий их синтеза, в том числе, от используемых прекурсоров, молекулы (или фрагменты) которых в ряде случаев могут входить в состав синтезированных УТ [22]. В этой связи очевидный интерес представляют свойства УТ, синтезированных на основе лазерных красителей. В настоящей работе представлены спектры ФЛ УТ, полученных пиролизом лазерного красителя Нильский красный (НК), и особенности влияния высокого pH растворов, синтезированных УТ на их спектр ФЛ. Показано, что повышение уровня pH раствора УТ в различных растворителях приводит к тушению красной полосы ФЛ УТ и усилению зеленой флюоресценции. Установлена близкая аналогия влияния высокого pH-растворов УТ и НК на их оптические спектры люминесценции и поглощения. Продемонстрировано, что сходное влияние на спектры ФЛ растворов НК и УТ оказывает облучение ультрафиолетовым светом. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов.

1. Методика эксперимента

УТ были синтезированы в нанопорах сферических частиц мезопористого кремнезема SiO_2. В качестве прекурсора использовался лазерный краситель НК ($C_{20}H_{18}N_2O_2$, Sigma-Aldrich), содержащий атомы азота и кислорода, которые, как известно, участвуют в образовании излучающих центров в УТ [23,24]. Частицы мезопористого кремнезема были приготовлены по методике, описанной в [25]. Частицы имеют внутреннюю систему цилиндрических каналов одинакового диаметра (при необходимости его можно варьировать в диапазоне от 2 до 5 nm). Диаметр частиц составлял 500 ± 20 nm, диаметр нанопор 3.10 ± 0.15 nm. Частицы кремнезема пропитывались 33 %-ным (по объему) раствором НК в метаноле (99.8 %, Acros), высушивались при 50°C и отжигались на воздухе при 330°C в течение 2 h. Термическое разложение НК приводило к образованию в нанопорах кремнезема УТ высокой монодисперсности [26]. Для отделения УТ от кремнеземной матрицы последнюю растворяли в плавиковой кислоте (ACS, reagent grade). После растворения частиц кремнезема осадок УТ очищался от продуктов растворения SiO_2. Содержание УТ в концентрированной водной суспензии было определено гравиметрически и составляло 0.06 mass% (~ 0.03 vol.%). Концентрация УТ в суспензии составляла $\sim 10^{16}$ cm^{-3} (при объеме одной УТ ~ 20 nm^3). Концентрированная суспензия УТ использовалась для приготовления коллоидных растворов УТ в этаноле. При объеме суспензии УТ 100 μl на 1.1 ml этанола концентрация УТ в растворе составляла $\sim 10^{15}$ cm^{-3} при pH ≈ 7. Изменение pH раствора достигалось добавкой в полученный раствор 25 % водного раствора аммиака. Максимальное значение pH составляло 12, при этом концентрация УТ в растворах с различным pH поддерживалась неизменной.

Для выявления функциональных групп, входящих в состав УТ, нами были исследованы их ИК спектры пропускания [27]. Электронные спектры пропускания растворов УТ в области 200–1000 nm регистрировались с помощью спектрофотометра СФ2000. ФЛ УТ возбуждалась излучением лазера с длиной волны 405 nm. Плотность мощности возбуждающего излучения не превышала 0.5 W/cm^2. Раствор УТ помещался в стандартную кварцевую кювету 10×10 mm. Возбуждающее излучение падало на поверхность кюветы нормально, ФЛ УТ регистрировалась под прямым углом к направлению распространения возбуждающего света. Спектры излучения регистрировались с помощью дифракционного спектрометра. Анализ температурной зависимости анизотропии ФЛ УТ на основе уравнения Перрена [28] позволяет оценить размер точек как 3.5 ± 0.3 nm, что хорошо согласуется с результатами измерения размера УТ методом электронной микроскопии.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

ИК спектр УТ характеризуется серией пиков, которые могут быть отнесены к характерным полосам поглощения функциональных групп OH, C–H, C=O, C=C, C–C, C–O, C–O–C [27]. Наличие пика C=C указывает на графитовую структуру УТ, в то время как пики OH, C=O и COOH свидетельствуют о наличии на поверхности УТ гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп [29]. ИК спектр пропускания УТ в этаноле трудно идентифицировать из-за сильного поглощения растворителя.

Спектры электронного поглощения УТ и НК в этаноле представлены на рис. 1. Как видно, спектры поглощения УТ и НК сходны между собой. В спектре УТ можно выделить полосы поглощения с максимумами

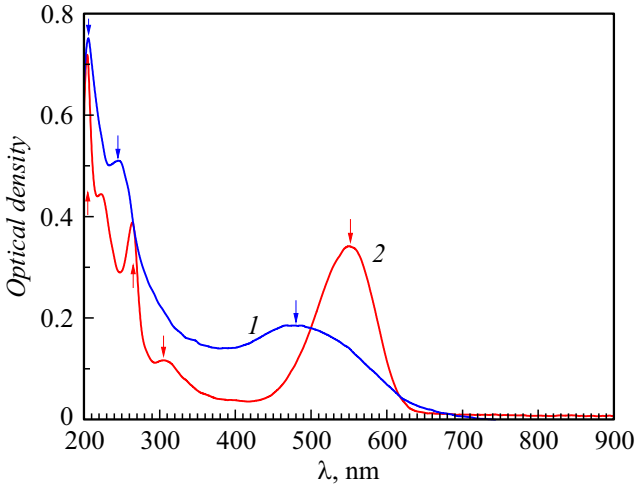


Рис. 1. Спектры поглощения УТ (*1*) и НК (*2*) в этаноле.

при 206, 245 и 480 nm. Коротковолновые полосы в области $\lambda < 300$ nm обычно приписывают $\pi\pi^*$-переходу с участием атомов углерода в состоянии sp^2-гибридизации (возбуждение ароматической C=C-связи), а структуру в области 300–400 nm — электронному $n\pi^*$-переходу с участием C=O-группы в углеродном ядре УТ [30–32]. Более длинноволновое поглощение связывают с дефектами поверхности УТ, обусловленных наличием на поверхности C=O- и C=N-групп [24]. В спектре НК отчетливо видны полосы поглощения с максимумами при 205, 265, 305 и 552 nm. Наиболее длинноволновая полоса 552 nm (рис. 1), совпадающая с максимумом полосы в спектре возбуждения ФЛ НК, отвечает фотоиндуцированному переносу электронной плотности с атома азота диэтиламиногруппы и остова молекулы НК на гетероатомы, главным образом, на циклический азот и карбонильный кислород (электронный переход HOMO → LUMO) [33,34].

Спектры ФЛ УТ и НК представлены на рис. 2. Как и в случае спектров поглощения, заметно определенное сходство обоих спектров. В каждом из них доминирует интенсивная полоса красной ФЛ с длиной волны 611 nm (в случае УТ) или 642 nm (в случае НК). (Полоса 642 nm обусловлена переходом LUMO → HOMO в молекуле НК.) В случае УТ полоса ФЛ шире и имеет ассиметричную форму с заметным коротковолновым крылом, что отвечает более сложной структуре излучающих состояний в УТ по сравнению с молекулой НК.

Повышение pH раствора УТ с pH ≈ 7 до ≈ 12 сопровождалось изменением цвета фотолюминесценции раствора с розового на светло-зеленый, что обусловлено падением интенсивности основной (красной) полосы ФЛ и формированием в области коротковолнового крыла полосы интенсивной зеленой люминесценции (рис. 3).

Как видно на рис. 3, щелочная среда оказывает существенное влияние на состояние излучающих центров в УТ, что приводит, в частности, к уменьшению числа центров красной ФЛ и формированию центров зеленой

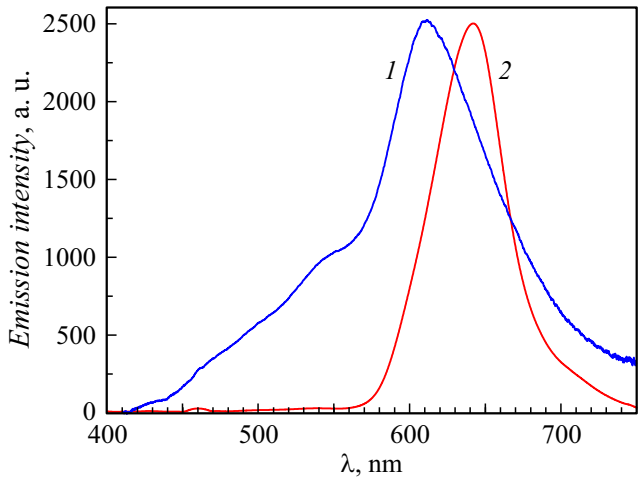


Рис. 2. Спектры излучения УТ (*1*) и НК (*2*) в этаноле. $T = 300$ K.

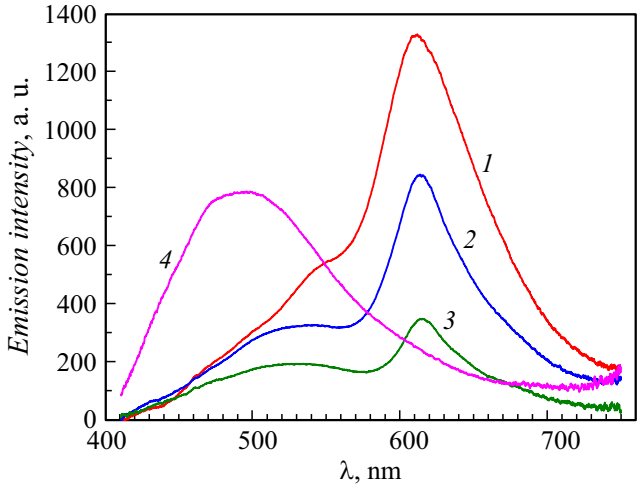


Рис. 3. Спектры излучения растворов УТ с pH ≈ 7 (*1*) и pH ≈ 12 (*2–4*). Спектры *2–4* измерены спустя 12 h (*2*), пять дней (*3*) и два месяца (*4*) после приготовления растворов.

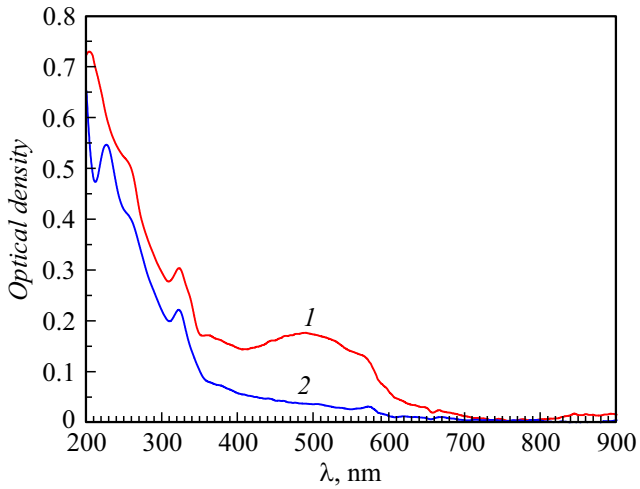


Рис. 4. Спектры поглощения растворов УТ с pH ≈ 7 (*1*) и pH ≈ 12 (*2*). Спектры измерены спустя два месяца после приготовления растворов.

ФЛ. Интенсивность зеленой ФЛ оказывается достаточно высокой с учетом того, что поглощение раствора на длине волны возбуждения (405 nm) в присутствии щелочи заметно падает (рис. 4). Предположение о деструкции центров красной люминесценции согласуется с изменениями, наблюдаемыми при повышении pH в спектре поглощения УТ (рис. 4). Как отмечалось выше, возбуждение УТ светом с длиной волны из области полосы поглощения 480 nm (рис. 1) весьма эффективно с точки зрения возбуждения красной ФЛ (в этом отношении эта полоса аналогична полосе 552 nm в поглощении НК). Как видно на рис. 4, в среде с pH ≈ 12 полоса поглощения 480 nm отсутствует в спектре (как и полоса 611 nm в спектре ФЛ).

Как следует из рис. 3, влияние щелочи на ФЛ УТ даже при pH ≈ 12 проявляется достаточно медленно, и наблюдается заметная временная задержка между моментом повышения pH раствора и моментом проявления соответствующей реакции в спектре ФЛ. В связи с этим можно предположить, что молекулы протонного растворителя (этанола) благодаря образованию водородных связей с атомами азота и кислорода УТ образуют вокруг нее „плотную“ сольватную оболочку, которая затрудняет контакт молекул щелочи и углеродной точки. Отметим, что при замене этанола апротонным диметилсульфоксидом, аналогичные изменения в спектре ФЛ УТ происходят заметно быстрее. Отметим также, что спектры ФЛ и поглощения УТ и НК в чистом этаноле (pH ≈ 7) практически не менялись в том же временном интервале.

В связи с отмеченным выше определенным сходством спектров НК и синтезированных на его основе УТ представляет интерес выяснить, как далеко распространяется эта аналогия и каково поведение НК в средах с высоким pH. На рис. 5 приведены спектры ФЛ НК в этаноле (pH ≈ 7) и в этаноле с добавкой NH_4OH (pH ≈ 12). Как видно на рис. 5, pH-эффект в спектре НК качественно аналогичен эффекту, наблюдающемуся в спектрах УТ. Увеличение pH-раствора приводит к тушению красной ФЛ и появлению слабой ФЛ НК в зеленой области спектра. Следует отметить, что энергетические расстояния между максимумами полос красной и зеленой ФЛ в спектрах НК и УТ совпадают.

Аналогичным образом ведет себя и поглощение НК. В щелочной среде (pH ≈ 12) наблюдается резкое ослабление основной полосы поглощения 552 nm, но возрастает поглощение в более коротковолновой области спектра. Таким образом, влияние щелочной среды на спектры ФЛ и длинноволновую структуру спектров поглощения УТ и НК весьма схоже, что позволяет предположить сходство соответствующих механизмов.

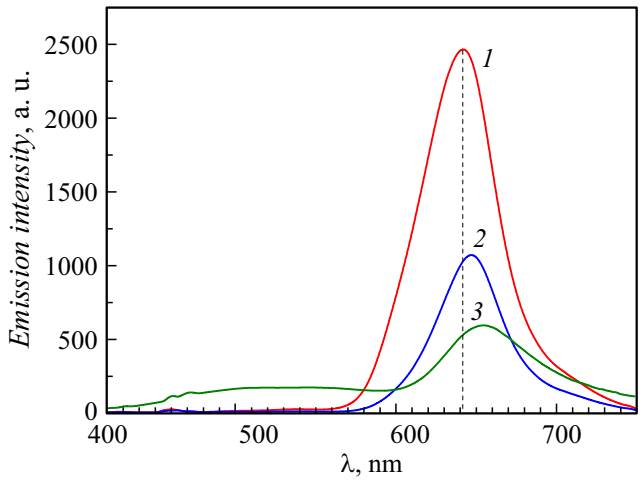


Рис. 5. Спектры излучения растворов НК с pH ≈ 7 (*1*) и pH ≈ 12 (*2,3*). Спектры *2* и *3* измерены спустя 12 h и два месяца после приготовления растворов соответственно.

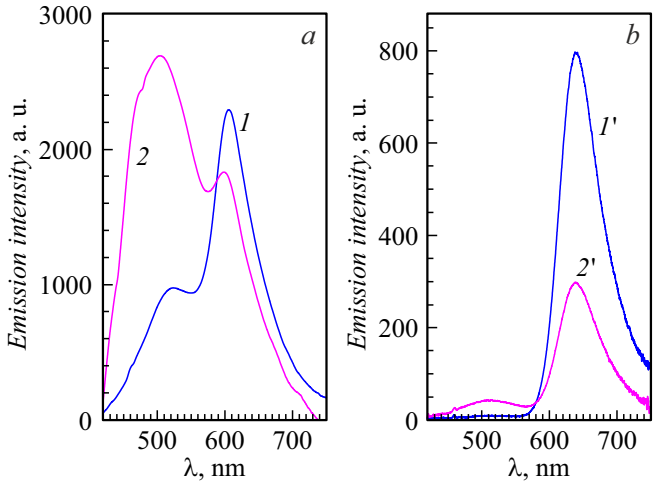


Рис. 6. Спектры излучения растворов УТ (*a*) и НК (*b*) в этаноле после предварительного УФ облучения в течение 19 (*1*), 160 (*2*), 25 (*1′*) и 80 min (*2′*). Длина волны возбуждения λ_{exc} = 405 nm. Спектры растворов нормированы на поглощенную мощность возбуждения.

Это сходство может быть обусловлено близостью структур, отвечающих за ФЛ, и связанно, в частности, с включением молекул НК (или их фрагментов) в состав слоев графитового ядра УТ (например, его внешних „полярных“ слоев).

В этой связи отметим также, что растворы УТ и НК демонстрируют сходное поведение и в условиях их облучения УФ светом. Рис. 6 иллюстрирует влияние предварительного УФ облучения растворов УТ и НК на их спектры ФЛ. Облучение проводилось излучением ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250 в спектральном интервале 248–400 nm. Степень влияния УФ облучения на ФЛ зависит от его продолжительности. Как видно из рис. 6, УФ облучение УТ и НК приводит к гашению красной ФЛ растворов и усилению (в случае УТ) или появлению (в случае НК) зеленой ФЛ.

УФ облучение растворов УТ и НК приводит к уменьшению оптической плотности растворов на длине волны возбуждения (405 nm) и соответственно к уменьшению поглощаемой растворами световой мощности. В связи с этим спектры ФЛ на рис. 6 нормированы на поглощенную растворами мощность. Как и в случае щелочной среды, УФ облучение растворов УТ и НК сопровождается резким ослаблением длинноволновых полос поглощения, сопряженных с красной ФЛ УТ и НК.

Можно полагать, что воздействие щелочной среды или УФ облучения на УТ и НК обусловлено проходящими в системе химическими или фотохимическими реакциями, которые вызывают изменение состава и/или структуры обоих флюорофоров. В частности, при высоких значениях pH щелочная среда может приводить к депротонированию водородсодержащих функциональных групп на поверхности УТ и формированию новых по-

верхностных состояний [35,36]. Известно также, что воздействие щелочной среды и УФ облучения приводят к деоксигенизации УТ [37–39], в том числе к уменьшению числа карбонильных и гидроксильных функциональных групп. Как отмечалось выше ФЛ НК обусловлена электронными переходами между состояниями с участием карбонильного кислорода. В этом случае трансформация карбонильных групп под влиянием щелочной среды или УФ облучения должна приводить к гашению ФЛ НК. С другой стороны, переходы с участием модифицированной карбонильной группы могут дать начало новым полосам ФЛ (например, зеленой ФЛ). Если люминесцентные свойства исследованных УТ обусловлены включениями молекул НК, можно предположить, что отклик УТ на высокий pH-среды или УФ облучение будет аналогичен отклику НК.

Заключение

Таким образом, pH окружающей среды в существенной степени определяет ФЛ растворов УТ на основе НК. Если в нейтральной среде с $pH \approx 7$ в спектре ФЛ УТ в этаноле доминирует красное излучение, то с повышением pH происходит гашение красной полосы ФЛ с одновременным формированием на фоне ее коротковолнового крыла зеленой полосы ФЛ, которая при высоких pH доминирует в спектре. Установлено, что описанный эффект качественно подобен действию на ФЛ УТ их облучения УФ светом. Сходство воздействий высокого pH и УФ обработки на ФЛ УТ и НК позволяет предположить, что ФЛ УТ обусловлена включениями в графеновые слои УТ молекул НК (или их фрагментов). Возможной причиной наблюдаемых эффектов является изменение под влиянием щелочи и УФ облучения состава кислородсодержащих функциональных групп в УТ, однако механизм соответствующих химических и фотохимических реакций остается неясным и требует дальнейших исследований.

Финансирование работы

Государственное задание министерства науки и высшего образования Российской Федерации, FFUG-2024-0018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y.P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca, S.Y. Xie. J. Am. Chem. Soc., **128** (24), 7756 (2006). DOI: 10.1021/ja062677d

[2] A. Tiwari, L. Uzun (ed.) *Advanced molecularly imprinting materials* (Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016)

[3] A.B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas, E.P. Gia. Chem. Mater., **20** (14), 4539 (2008). DOI: 10.1021/cm800506r

[4] M.A. Jhonsi, S. Thulasi. Chem. Phys. Lett., **661**, 179 (2016). DOI: 10.1016/j.cplett.2016.08.081.

[5] H. Zhu, X. Wang, Y. Li, Z. Wang, F. Yang, X. Yang. Chem. Commun., **34**, 5118 (2009). DOI: 10.1039/B907612C.

[6] Y. Wang, A. Hu. J. Mater. Chem. C, **2** (34), 6921 (2014). DOI: 10.1039/C4TC00988F

[7] L. Pan, S. Sun, A. Zhang, K. Jiang, L. Zhang, C. Dong, Q. Huang, A. Wu, H. Lin. Adv. Mater., **27** (47), 7782 (2015). DOI: 10.1002/adma.201503821

[8] X. Wang, L. Cao, S.-T. Yang, F. Lu, M.J. Meziani, L. Tian, K.W. Sun, M.A. Bloodgood, Y.-P. Sun. Angew. Chem. Int. Ed., **49** (31), 5310 (2010). DOI: 10.1002/anie.201000982

[9] H. Peng, J. Travas-Sejdic. Chem. Mater., **21** (23), 5563 (2009). DOI: 10.1021/cm901593y

[10] C. Liu, F. Zhang, J. Hu, W. Gao, M. Zhang. Front. Chem., **8**, 605028 (2021). DOI: 10.3389/fchem.2020.605028

[11] R. Jelinek. *Carbon quantum dots* (Springer Intern. Publishing, Switzerland, 2017)

[12] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P.G. Luo, L. Cao, M.J. Meziani, J.-H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, Y.-P. Sun. J. Phys. Chem. C, **113** (42), 18110 (2009). DOI: 10.1021/jp9085969

[13] F. Yuan, S. Li, Z. Fan, X. Meng, L. Fan, S. Yang. Nano Today, **11** (5), 565 (2016). DOI: 10.1016/j.nantod.2016.08.006

[14] J. Joseph, A.A. Anappara. Chem. Phys. Chem., **18** (3), 292 (2017). DOI: 10.1002/cphc.201601020

[15] V. Naik, P. Zantye, D. Gunjal, A. Gore, P. Anbhule, M. Kowshik, G. Kolekar. ACS Appl. Bio Mater., **2** (5), 2069 (2019). DOI: 10.1021/acsabm.9b00101

[16] B. Kong, A. Zhu, C. Ding, X. Zhao, B. Li, Y. Tian. Adv. Mater., **24** (43), 5844 (2012). DOI: 10.1002/adma.201202599

[17] Z.L. Wu, M.X. Gao, T.T. Wang, X.Y. Wan, L.L. Zheng, C.Z. Huang. Nanoscale, **6** (7), 3868 (2014). DOI: 10.1039/C3NR06353D

[18] A. Barati, M. Shamsipur, H. Abdollahi. Anal. Chim. Acta, **931**, 25 (2016). DOI: 10.1016/j.aca.2016.05.011

[19] Y. Sun, X. Wang, C. Wang, D. Tong, Q. Wu, K. Jiang, Y. Jiang, C. Wang, M. Yang. Microchim. Acta, **185**, 83 (2018). DOI: 10.1007/s00604-017-2544-1

[20] W. Kong, H. Wu, Z. Ye, R. Li, T. Xu, B. Zhang. J. Lumin., **148**, 238 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.12.007

[21] F. Yuan, L. Ding, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Zhou, D. Fang, S. Yang. Nanoscale, **7** (27), 11727 (2015). DOI: 10.1039/C5NR02007G

[22] M.K. Barman, A. Patra. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., **37**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.08.001

[23] Z. Sun, X. Li, Y. Wu, C. Wei, H. Zeng. New J. Chem., **42** (6), 4603 (2018). DOI: 10.1039/C7NJ04562J

[24] D. Chen, W. Wu, Y. Yuan, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang. J. Mater. Chem. C, **4** (38), 9027 (2016). DOI: 10.1039/C6TC02853E

[25] E.Y. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Y.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Nanotechnology, **24** (15), 155601 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/15/155601

[26] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, E.Y. Stovpiaga, D.A. Kirilenko, S.V. Konyakhin, A.V. Shvidchenko, V.G. Golubev. Phys. Solid State, **58** (12), 2545 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416120167
[27] A.N. Starukhin, D.K. Nelson, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, S.A. Grudinkin. Dyes Pigm., **216**, 111342 (2023). DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111342
[28] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer Science+Business Media, 2006)
[29] A. Dager, T. Uchida, T. Maekawa, M. Tachibana. Sci. Rep., **9**, 14004 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-50397-5
[30] C.J. Reckmeier, Y. Wang, R. Zboril, A.L. Rogach. J. Phys. Chem. C, **120** (19), 10591 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12294
[31] Z. Yang, M. Xu, Y. Liu, F. He, F. Gao, Y. Su, H. Wei, Y. Zhang. Nanoscale, **6** (3), 1890 (2014). DOI: 10.1039/C3NR05380F
[32] M. Liu. Nanoarchitectonics, **1** (1), 1 (2020). DOI: 10.37256/nat.112020124.1-12
[33] Н.И. Селиванов, Л.Г. Самсонова, В.Я. Артюхов, Т.Н. Копылова. Известия вузов. Физика, **54** (5), 85 (2011).
[34] В.А. Феоктистова, Р.И. Байчурин, Т.А. Новикова, А.Ю. Плеханов, М.В. Пузык. Опт. и спектр., **131** (2), 264 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.02.55018.4480-22
[35] M. Yang, B. Li, K. Zhong, Y. Lu. J. Mater. Sci., **53**, 2424 (2018).
[36] Q. Mei, B. Liu, G. Han, R. Liu, M.-Y. Han, Zh. Zhang Adv. Sci., **6**, 1900855 (2019). DOI: 10.1002/advs.201900855
[37] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, Sh. Wang, G. Zhang, F. Zhang. Adv. Mater., **20**, 4490 (2008).
[38] Z. Lixia, D. Fan, W. Dabin, G. Liang-Hong, Y. Yu, W. Bin, Z. Hongxiang. Nanoscale, **5**, 2655 (2013).
[39] W.R. Gallegos-Pérez, A.C. Reynosa-Martínez, C. Soto-Ortiz, M.A. Álvarez-Lemus, J. Barroso-Flores, V.G. Montalvo, E. López-Honorato. Chemosphere, **249**, 126160 (2020).