

11,16,10

Трансформация спектров поглощения и люминесценции углеродных наноточек под влиянием УФ облучения

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.starukhin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 6 мая 2025 г.

В окончательной редакции 8 мая 2025 г.

Принята к публикации 8 мая 2025 г.

Исследовано влияние ультрафиолетового излучения на спектры оптического поглощения и флюоресценции коллоидной системы углеродных наноточек в этаноле. Исходным материалом для синтеза наноточек являлся лазерный краситель Нильский красный. Спектр излучения наноточек имеет вид широкой слабо структурированной ассиметричной полосы с максимумом при $\lambda \approx 652$ nm. Ультрафиолетовое облучение (250–400 nm) приводит к существенной трансформации оптических спектров, в частности, к исчезновению интенсивной полосы поглощения наноточек в видимой области и просветлению растворов и усилению поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Изменения в поглощении сопровождаются тушением флюоресценции наноточек и изменением ее спектрального состава: по мере увеличения времени облучения цвет флюоресценции меняется с красного на зеленый и в спектре начинает доминировать коротковолновое излучение с максимумом при ~ 500 nm. Наблюдаемые эффекты связываются с фотохимическими реакциями в углеродных наноточках, приводящими к изменению их состава и структуры.

Ключевые слова: углеродные точки, оптические спектры, флюоресценция, ультрафиолетовое излучение, фотохимические реакции.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60758.109-25

1. Введение

Углеродные точки (УТ) привлекают внимание благодаря удачному сочетанию таких качеств, как яркая флуоресценция, низкая токсичность, дешевизна и относительная простота синтеза. УТ представляют собой наночастицы углерода обычно сферической формы, размером до 10 nm, основными элементами которых являются слои графита (графена) и оксида графена, скрепленные sp^3 гибридизированными углеродными вставками [1,2]. В процессе синтеза УТ их поверхность оказывается обогащенной различными функциональными группами (карбонильными, карбоксильными и др.), которые в значительной степени влияют на оптические свойства, химическую активность, степень гидрофильности и другие характеристики УТ [3–7]. Возможность включения в состав УТ различных функциональных групп открывает путь к целенаправленному изменению их свойств [8,9]. Наряду с применением в оптоэлектронике, устройствах хранения и преобразования информации, катализе, химическом зондировании УТ представляют особый интерес с точки зрения различных биомедицинских приложений [10–14].

Успешное применение УТ в разнообразных приложениях предполагает понимание роли различных внешних факторов в формировании их люминесцентных свойств. В частности, взаимодействие люминофора со светом может приводить не только к возбуждению фотолюминесценции, но и к различным фотохимическим

превращениям, которые, в свою очередь, могут влиять на свойства люминофора. В первую очередь, речь идет об ультрафиолетовом (УФ) излучении, которое широко применяется для возбуждения люминесценции. Результаты действия УФ облучения на люминесцентные свойства УТ противоречивы. Ряд исследователей указывает на высокую фотостабильность УТ при УФ облучении [15,16], в то время как в других экспериментах отмечено существенное падение интенсивности флюоресценции (ФЛ) УТ в результате УФ облучения [15,17], при этом форма спектра меняется мало [18]. Эффект связывается с фотохимическими превращениями в УТ (в частности, с их частичной деоксигенизацией [19,20]), приводящими к изменению структуры функциональных групп в УТ, которые отвечают за люминесцентные свойства. С другой стороны, можно ожидать, что изменение структуры УТ под влиянием УФ облучения может приводить к формированию в составе УТ новых центров излучения. Такие изменения структуры могут существенно влиять на излучательный спектр УТ, в частности, приводить к появлению новых (или усилению имеющихся) полос в спектрах излучения УТ. Возможность создания структурных дефектов в графите под действием УФ облучения была продемонстрирована экспериментально [21]. В настоящей работе сообщается о существенной трансформации оптических спектров коллоидных растворов УТ под влиянием УФ облучения, выражающейся, в частности, в их просветлении и изменении спектрального состава ФЛ.

2. Методика

УТ были синтезированы в нанопорах сферических частиц мезопористого кремнезема SiO_2 . В качестве прекурсора использовался лазерный краситель Нильский красный (НК) ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, Sigma-Aldrich). Частицы мезопористого кремнезема были приготовлены по методике, описанной в [22]. 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 часов. Термическое разложение НК приводило к образованию в нанопорах кремнезема УТ высокой монодисперсности [23]. Для отделения УТ от кремнеземной матрицы последнюю растворяли в плавиковой кислоте (ACS reagent grade). После растворения частицы кремнезема осадок УТ очищали от продуктов растворения SiO_2 . Концентрированная суспензия УТ использовалась для приготовления коллоидных растворов УТ в этаноле. Концентрация УТ в растворе составляла $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ при $\text{pH} \approx 6$. Анализ ИК спектра поглощения синтезированных УТ [24] указывает на наличие в их составе графитовой структуры, а также гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп.

Электронные спектры пропускания растворов УТ в области 200–1000 nm регистрировались с помощью спектрофотометра СФ2000. ФЛ УТ возбуждалась излучением лазера с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. Плотность возбуждения 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 [25] позволяет оценить размер точек как 3.5 ± 0.3 nm, что хорошо согласуется с результатами измерения размера УТ методом электронной микроскопии. Для УФ обработки растворов УТ использовалось УФ излучение с длиной волны 250–400 nm ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250-3.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры электронного поглощения УТ в этаноле представлены на рис. 1. Как видно, спектры поглощения УТ и НК сходны между собой. В спектре УТ выделяются полосы с максимумами при 206, 248 и 490 nm. Коротковолновые полосы в области $\lambda < 300$ nm обычно приписывают $\pi\pi^*$ переходам в графитовом ядре с участием атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации [26]. (Полоса 206 nm наблюдается, в частности, в поглощении субмикронных частиц чистого графита [27]). Полоса при 248 nm обусловлена $\pi\pi^*$ переходами в $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$

группах [28], хотя ряд авторов связывают пик 248 nm с оптическим переходом в О–Н группе, сопряженной с углеродным ядром [29]. Более длинноволновое поглощение связывают с дефектами поверхности УТ, обусловленных наличием в их составе $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ групп [30]. Для сравнения на рис. 1 приведены также спектры раствора НК в этаноле. В спектре НК отчетливо видны полосы поглощения с максимумами при 202, 223, 265, 305 и 552 nm. Наиболее длинноволновая полоса 552 nm отвечает оптическому переходу с переносом электронной плотности с атома азота диэтиламиногруппы и остова молекулы НК на гетероатомы, главным образом, на циклический азот и карбонильный кислород (электронный переход $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$) [31,32]. Исходя из сходства спектров поглощения УТ и НК, можно полагать, что полоса 490 nm в спектре УТ имеет ту же природу, что и полоса 552 nm в спектре НК. Такая ситуация вполне ожидаема, поскольку молекулы или фрагменты молекул прекурсора могут быть в процессе синтеза инкорпорированы в УТ [33,34].

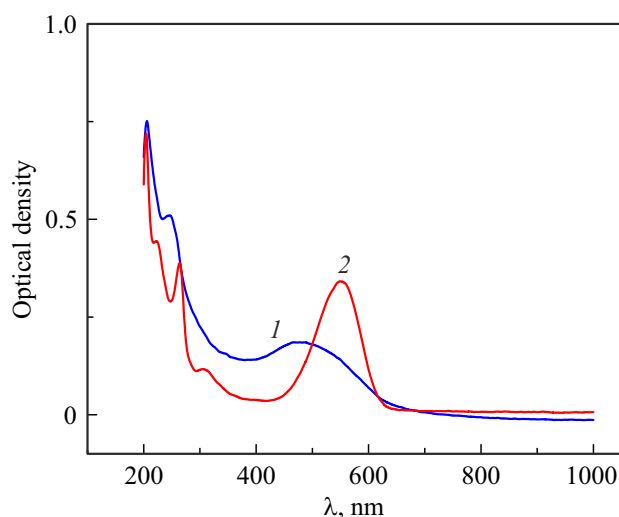


Рис. 1. Спектры поглощения УТ (1) и НК (2) в этаноле.

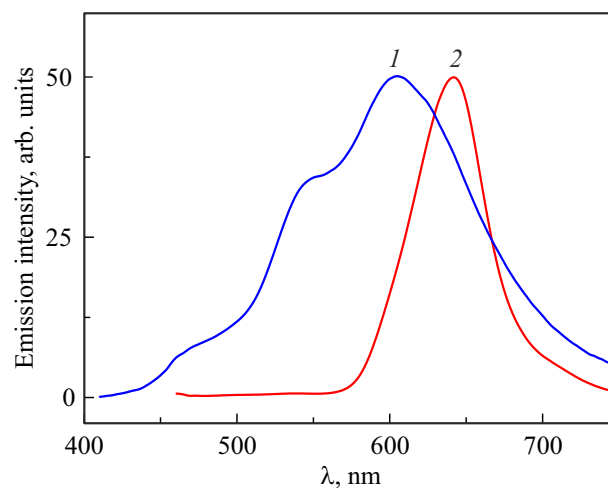


Рис. 2. Спектры излучения УТ (1) и НК (2) в этаноле. $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. $T = 300$ K.

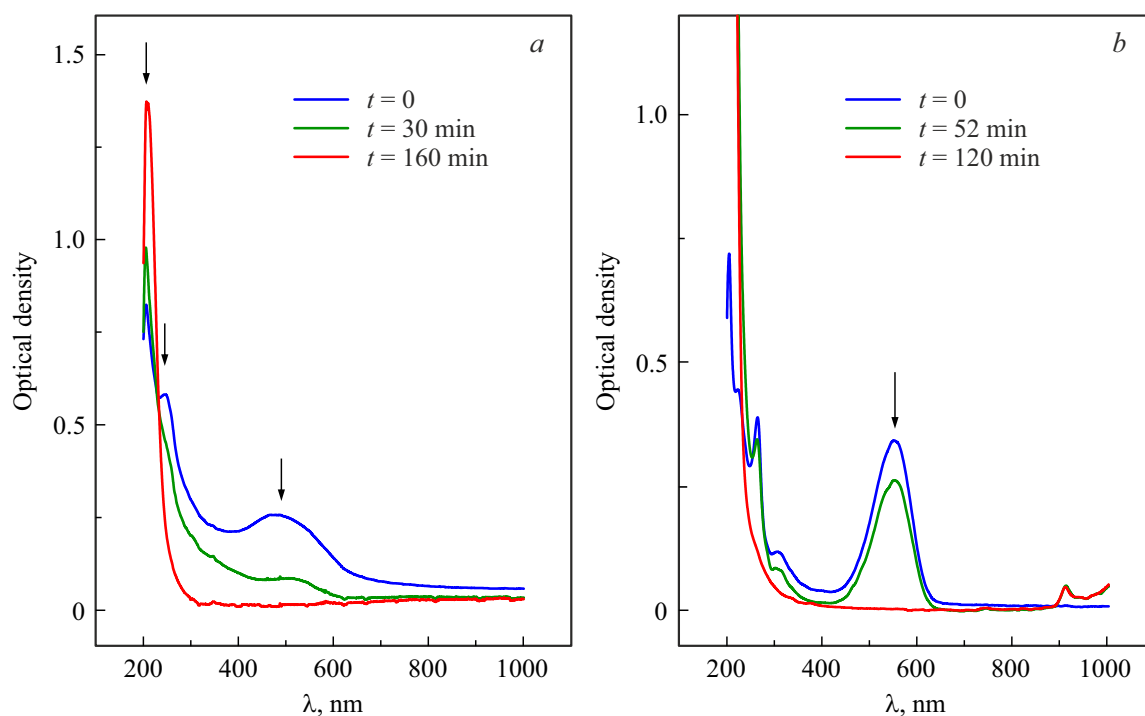


Рис. 3. Влияние УФ облучения на спектры поглощения УТ (а) и НК (b) в этаноле. Время облучения t указано на вставке.

Спектры ФЛ УТ и НК представлены на рис. 2. В спектрах доминируют интенсивные полосы красной ФЛ с длиной волны 605 nm (в случае УТ) или 642 nm (в случае НК). Полоса 642 nm обусловлена излучательным переходом LUMO $\rightarrow$ НОМО в молекуле НК. Разность положений наиболее длинноволновых полос в спектрах поглощения УТ (490 nm) и НК (552 nm) и соответствующих им полос излучения (605 и 642 nm) определяет стоксов сдвиг ФЛ в этих системах: 0.45 и 0.32 eV соответственно. Более сложное строение УТ по сравнению с молекулой НК проявляется в более сложной структуре их спектров излучения. В отличие от НК в случае УТ полоса ФЛ шире, имеет ассиметричную форму с коротковолновым крылом, на фоне которого заметны слабые максимумы при 470 и 545 nm, которые, по-видимому, обусловлены излучательными переходами с участием функциональных групп, отсутствующих в молекуле НК.

Эффект УФ облучения. Влияние УФ облучения на спектры оптического поглощения УТ иллюстрирует рис. 3. Эффект облучения носит разнонаправленный характер. Как видно из рис. 3 УФ облучение раствора УТ в этаноле приводит к ослаблению (вплоть до полного исчезновения) полос поглощения в области 248 и 490 nm при одновременном усилении коротковолнового пика поглощения в области 206 nm. Ослабление полос поглощения при 248 и 490 nm можно соотнести с частичной потерей кислорода и азота углеродными точками в результате УФ обработки, которая приводит к уменьшению массовых долей О и N и соответственно к увеличению массовой доли углерода в УТ [35]. Дополнительная графитизация УТ в результате УФ обработки

подтверждается усилением характерной для графита полосы поглощения 206 nm в спектре УТ. Как видно из рис. 3 схожие изменения происходят под действием УФ облучения и в спектре НК.

Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения 490 nm УТ в этаноле от времени УФ облучения t представлена на рис. 4.

Аналогичные изменения УФ облучение вызывает и в спектре ФЛ УТ. По мере УФ облучения раствора УТ

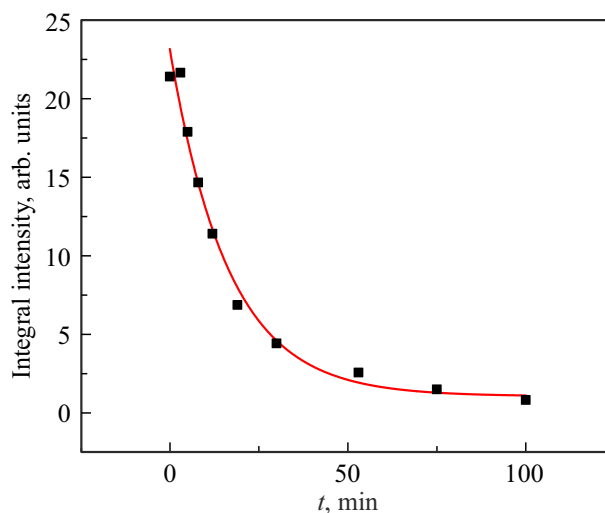


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения 490 nm УТ от времени УФ облучения t . Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением (4).

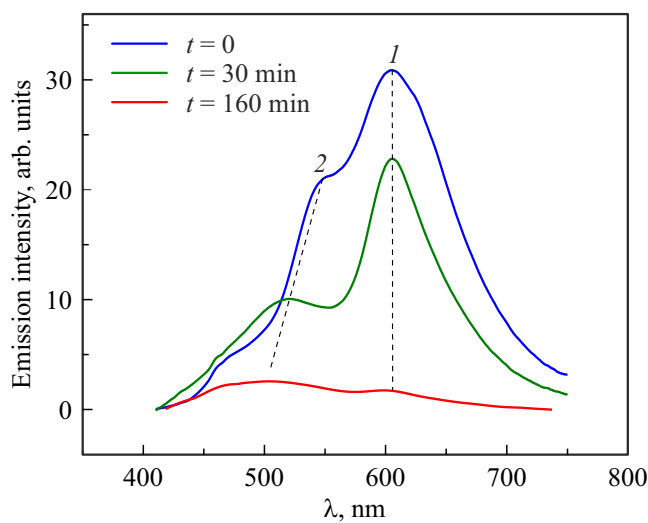


Рис. 5. Влияние УФ облучения на спектр излучения УТ в этаноле. Время облучения t указано на вставке. Пунктирные линии иллюстрируют смещение максимумов полос красной (1) и зеленой (2) ФЛ с течением времени t . $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$. $T = 300 \text{ K}$.

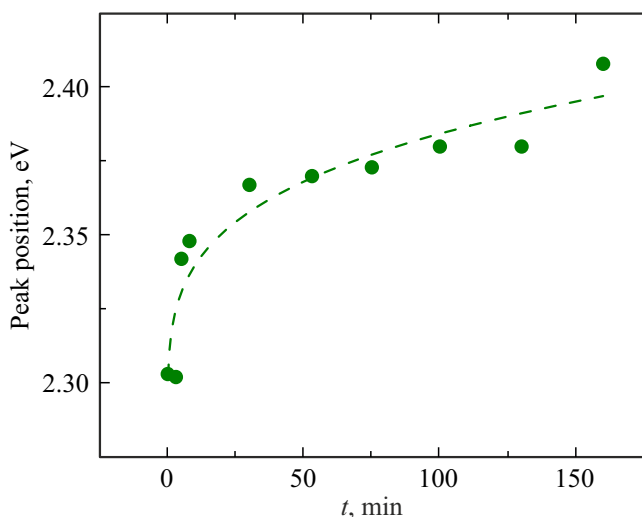


Рис. 6. Экспериментальная зависимость положения максимума полосы зеленой ФЛ УТ от времени УФ облучения t . $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$. $T = 300 \text{ K}$.

ширина доминантной полосы красной ФЛ уменьшается, а ее интенсивность быстро падает. В то же время в области коротковолнового крыла полосы формируется отчетливый максимум излучения при $\sim 500 \text{ nm}$, который при больших временах УФ облучения становится доминирующим в спектре, при этом интегральная интенсивность ФЛ по мере увеличения времени УФ облучения существенно падает (рис. 5). Это падение, как показано ниже, связано, главным образом, с вызванным УФ облучением уменьшением поглощательной способности раствора в области $\lambda > 350 \text{ nm}$ (рис. 3), то есть с уменьшением эффективности оптического возбуждения, интенсивность которого сохранялась неизменной.

Отметим, что если спектральное положение полосы красной ФЛ почти не меняется в ходе УФ облучения, максимум зеленой ФЛ заметно сдвигается с увеличением t в синюю сторону (рис. 6).

Интенсивность полос оптического поглощения и ФЛ наночастиц пропорциональна их концентрации (числу наночастиц в единице объема) в данный момент времени. Описанное выше ослабление поглощения и ФЛ УТ в определенном спектральном интервале естественно связать с фотохимическими превращениями в УТ под влиянием УФ облучения, в результате которых формируются УТ иного состава и строения с иными фотофизическими свойствами, при этом число исходных УТ уменьшается. Пусть плотность исходных УТ в растворе в момент времени t есть n . Коэффициент поглощения света ансамблем таких УТ $\alpha(\lambda) = \sigma(\lambda)n$, где σ — сечение поглощения света одной УТ. Скорость изменения плотности исходных УТ в результате фотохимической реакции зависит от мощности I поглощенного УФ излучения:

$$-\frac{dn(t)}{dt} = AI, \quad (1)$$

где A — коэффициент пропорциональности (скорость изменения n при единичной поглощенной мощности). При толщине поглощающего слоя l и интенсивности падающего УФ излучения I_0 мощность поглощенного УФ излучения (для простоты будем считать УФ излучение монохроматическим):

$$I = I_0 - I_0 \exp(-\sigma nl) = I_0[1 - \exp(-\sigma nl)] \quad (2)$$

и кинетическое уравнение (1) принимает вид:

$$-\frac{dn}{dt} = AI_0[1 - \exp(-\sigma nl)]. \quad (3)$$

Уравнение (3) легко интегрируется. Решение имеет довольно громоздкий вид, который в случае слабого поглощения (разбавленный раствор: $\sigma n_0 l \ll 1$) принимает форму:

$$n(t) = n_0 \exp(-AI_0 \sigma l t) = n_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

где $n_0 \equiv n(0)$, $\tau \equiv (AI_0 \sigma l)^{-1}$. Соотношение (4) описывает кинетику химических реакций первого порядка. Как видно на рис. 4 соотношение (4) хорошо описывает поведение поглощения УТ $\alpha(t)$ в области полосы 490 nm : $\alpha(t) = \sigma n(t)$ с $\tau = 16 \text{ min}$.

Очевидно, что в общем случае фотоиндуцированный распад определенных функциональных групп в УТ должен приводить к уменьшению соответствующего поглощения (например, исчезновение полосы 490 nm на рис. 3, а), с другой стороны, продукты фотохимической реакции также могут давать свой вклад в поглощение (например, усиление поглощения в области $\sim 206 \text{ nm}$ на рис. 3, а). На частоте возбуждающего света ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) поглощение света заметно падает с увеличением времени УФ обработки. Таким образом,

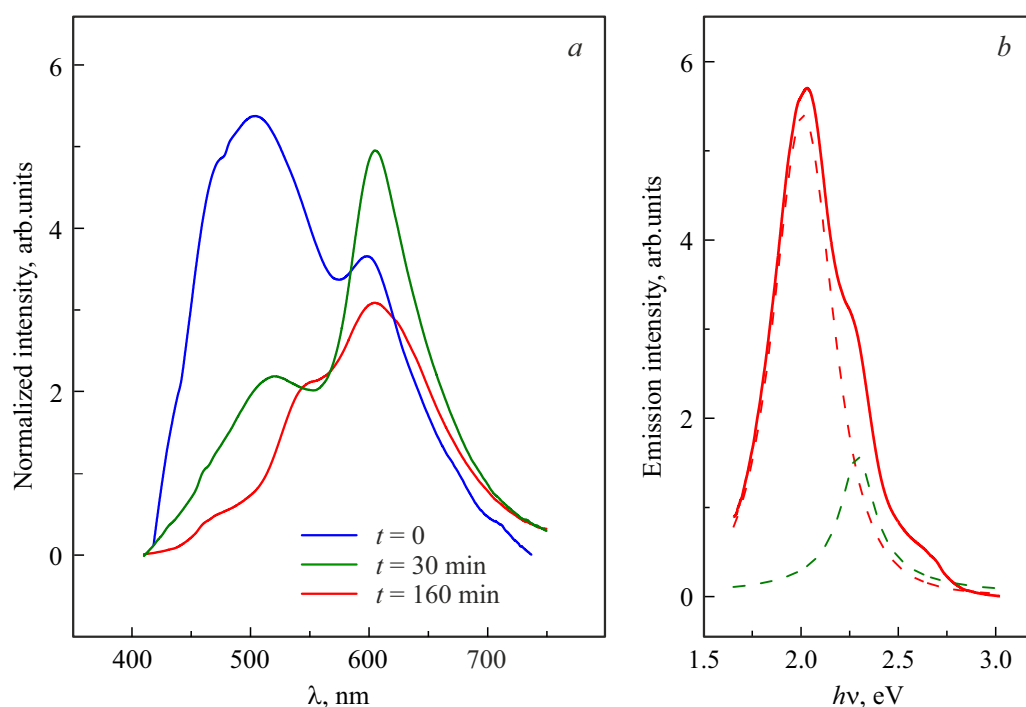


Рис. 7. *a*: Влияние УФ облучения на спектр излучения УТ в этаноле. Время облучения t указано на вставке. Спектры нормированы на поглощенную раствором УТ световую мощность на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. *b*: Разложение контура ФЛ УТ при $t = 0$ на элементарные полосы (показаны пунктиром). $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. $T = 300$ K.

тушение ФЛ (рис. 5) может быть вызвано, по крайней мере, двумя факторами: (i) фотоиндуцированным уменьшением поглощения раствором возбуждающего света (анализ показывает, что $\alpha(\lambda_{\text{exc}})$ падает экспоненциально с увеличением времени УФ облучения (рис. 3) с $\tau = 30$ min) и (ii) разрушением функциональных групп в УТ, ответственных за соответствующую ФЛ. Роль первого фактора при анализе спектров излучения может быть исключена путем нормирования интенсивности спектров на мощность поглощенного раствором света с $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm. Нормированные таким образом спектры приведены на рис. 7, *a*.

Спектры ФЛ на рис. 7, *a* фактически отражают квантовый выход ФЛ раствора УТ при разных t . Отметим в связи с этим, что интегральная интенсивность ФЛ на рис. 7, *a* увеличивается при изменении времени УФ экспозиции от $t = 0$ до $t = 160$ min примерно вдвое. Для оценки влияния УФ облучения на интенсивности полос красной и зеленой ФЛ, представленных на рис. 7, *a*, было проведено разложение спектрального контура ФЛ на две полосы с формой, близкой к гауссовой (рис. 7, *b*). Анализ спектров показывает, что интенсивность полосы красной ФЛ ($\lambda_{\text{max}} = 605$ nm, $h\nu_{\text{max}} = 2.03$ eV при $t = 0$), вначале растет, но затем при $t \gtrsim 75$ min начинает падать. В то же время интенсивность зеленой флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 545$ nm, $h\nu_{\text{max}} = 2.29$ eV при $t = 0$) увеличивается вплоть до $t \approx 130$ min и далее почти не меняется (рис. 8). Можно полагать, что конечная тенденция к тушению красной ФЛ обусловлена распадом соответствующих излучательных центров под влиянием УФ облуче-

ния, а разгорание зеленой ФЛ отвечает обратному процессу — формированию новых излучательных центров, активных в зеленой области спектра. В рамках этой модели первоначальное усиление красной ФЛ (в области $t \lesssim 75$ min) может быть объяснено индуцированным УФ облучением разрывом водородных связей между атомами [36], входящими в состав центра красной ФЛ (например, N) и молекулами растворителя (этанола). Разрыв водородных связей способствует уменьшению скорости безызлучательной дезактивации возбужденного электронного состояния [37], росту его заселенности и, соответственно, увеличению интенсивности излучательных переходов. В области малых УФ экспозиций ($t \lesssim 75$ min) этот эффект оказывается доминирующим по отношению к падению интенсивности излучения вследствие распада центров красной ФЛ.

Усиление зеленой ФЛ УТ (рис. 7, *a*) можно отнести к изменению их химического состава, связанного, в частности, с эффектом деоксигенизации, поскольку УФ облучение не влияет на морфологию и размер УТ [38]. Как указывалось выше, составной частью УТ является оксид графена (ОГ). ОГ представляет собой слой атомов углерода, состоящий из небольших островков ароматического графена, случайным образом распределенных в пределах слоя и окруженных атомами углерода, функционализированными кислородосодержащими группами. Эти группы могут располагаться как на базальной плоскости слоя (гидроксил и эпоксид), так и на его краю (карбоксил, карбонил) [39]. Фотовосстановление ОГ, сопровождаемое удалением кислородсодержащих функ-

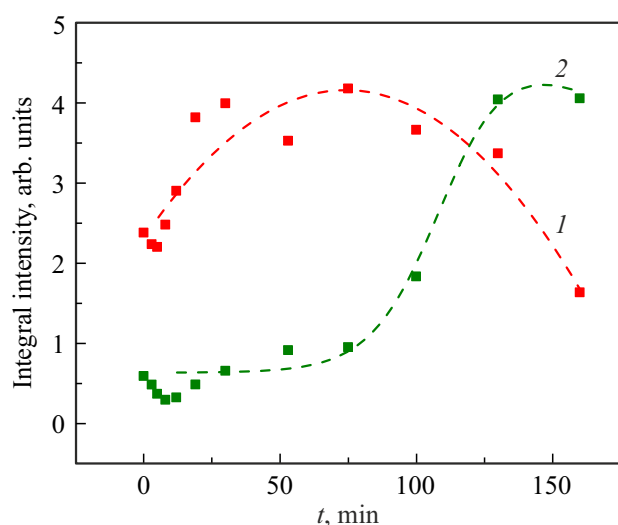


Рис. 8. Влияние времени УФ облучения t на интегральную интенсивность полос красной (1) и зеленой (2) ФЛ УТ в этаноле. Интенсивность нормирована на световую мощность возбуждающего излучения, поглощенного раствором. Точки — экспериментальные значения, пунктирные линии — ориентиры для глаз. $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

циональных групп, приводит к появлению в углеродной решетке ОГ новых ароматических графеновых доменов с атомами углерода в состоянии sp^2 гибридизации, при этом изначально присутствующие графеновые домены в ОГ не увеличиваются в размерах при восстановлении [40,41]. Фотовосстановление ОГ под действием УФ облучения сопровождается смещением максимума полосы излучения из красной в зеленую и далее в синюю область спектра [40]. Можно предположить, что аналогичный процесс образования ароматических графеновых доменов под влиянием УФ облучения происходит и в УТ, а усиление полосы зеленой ФЛ в спектре наноточек есть оптическое проявление этого эффекта. Это предположение подтверждается данными о том, что именно ароматические домены с макромолекулярным углеродным материалом в составе УТ ответственны за зеленую ФЛ УТ [42]. Заметим, что увеличение доли ароматических доменов в составе УТ в результате УФ облучения подтверждается также резким усилением оптического поглощения УТ в области $\sim 210 \text{ nm}$, обусловленного оптическими переходами с участием атомов ароматического углерода в состоянии sp^2 гибридизации.

4. Заключение

УФ излучение оказывает существенное влияние на оптические спектры поглощения и излучения УТ, синтезированных на основе НК. Фотоиндуцированные изменения спектров носят разнонаправленный характер. В случае оптического поглощения УФ облучение раствора УТ в этаноле приводит к просветлению раствора в видимой области и увеличению оптического поглощения в УФ области с $\lambda \approx 210 \text{ nm}$. В условиях возбуждения УТ светом

с $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ интегральная интенсивность спектра ФЛ заметно падает с увеличением времени УФ обработки t , при этом относительная интенсивность полос ФЛ в спектре существенно меняется. Анализ спектров ФЛ, нормированных на поглощенную световую мощность с $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, показывает, что основной эффект УФ облучения состоит в тушении красной ФЛ и усилении зеленой, причем интегральная интенсивность нормированных спектров (квантовый выход ФЛ) увеличивается с увеличением t . Фотоиндуцированные изменения спектра ФЛ связываются с фотохимическими реакциями в УТ под действием УФ облучения, в частности, потерей кислорода и формированием ароматических графеновых доменов. Таким образом, УФ излучение может оказывать заметное влияние на оптические спектры поглощения и ФЛ УТ, что позволяет целенаправленно менять их свойства. С другой стороны, возможное влияние УФ облучения на ФЛ УТ должно быть учтено при использовании УТ в качестве люминофоров в различных приложениях.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.P. Demchenko, M.O. Dekaliuk. *Methods Appl. Fluoresc.* **1**, 042001 (2013).
- [2] S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 362 (2015).
- [3] A.B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas, E.P. Gia. *Chem. Mater.* **20**, 14, 4539 (2008).
- [4] M.A. Jhonsi, S. Thulasi. *Chem. Phys. Lett.* **661**, 179 (2016).
- [5] H. Zhu, X. Wang, Y. Li, Z. Wang, F. Yang, X. Yang. *Chem. Commun.* **34**, 5118 (2009).
- [6] Y. Wang, A. Hu. *J. Mater. Chem. C* **2**, 34, 6921 (2014).
- [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).
- [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).
- [9] H. Peng, J. Travas-Sejdic. *Chem. Mater.*, **21**, 23, 5563 (2009).
- [10] R. Jelinek. *Carbon quantum dots. Switzerland: Springer International Publishing.* (2017). 130 p.
- [11] 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).
- [12] F. Yuan, S. Li, Z. Fan, X. Meng, L. Fan, S. Yang. *Nano Today*, **11**, 5, 565 (2016).
- [13] J. Joseph, A.A. Anappara. *ChemPhysChem*, **18**, 3, 292 (2017).
- [14] V. Naik, P. Zantye, D. Gunjal, A. Gore, P. Anbhule, M. Kowshik, G. Kolekar. *ACS Appl. Bio Mater.* **2**, 5, 2069 (2019).
- [15] S. Dua, P. Kumar, B. Pani, A. Kaur, M. Khanna, G. Bhatt. *RSC Adv.* **13**, 13845 (2023).

- [16] B. Ju, Y. Wang, Y.-M. Zhang, T. Zhang, Z. Liu, M. Li, S.X.-A. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **10**, 15, 13040 (2018).
- [17] W. Wang, C. Damm, J. Walter, T.J. Nacken, W. Peukert. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 466 (2016).
- [18] D. Tan, S. Zhou, Y. Shimotsuna, K. Miura, J. Qiu. *Optical Materials Express* **4**, 2, 213 (2014).
- [19] M. Shen, J. Wu, Y. He, G. Liu, Y. Feng. *Environ. Sci.: Nano* **9**, 324 (2024).
- [20] X. Li, L. Yan, J. Si, H. Xu, Y. Xu. *RSC Adv.* **9**, 12732 (2019).
- [21] A.I. Gómez de Castro, M. Rheinstädter, P. Clancy, M. Castilla, F. de Isidro, J.I. Larraquert, T. de Lis-Sánchez, J. Britten, M.C. Piris, F.P. de Isidro-Gómez. *Sci. Rep.* **11**, 2492 (2021).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] A.N. Starukhin, D.K. Nelson, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, S.A. Grudinkin. *Dyes Pigm.* **216**, 111342 (2023).
- [25] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer Science+Business Media, New York, (2006). 954 p.
- [26] M. Liu. *Nanoarchitectonics*, **1**, 1, 1 (2020).
- [27] G.F. Lorusso, V. Capozzi, P. Milani, A. Minafra, D. Lojacono. *Solid St. Communs* **85**, 8, 729 (1993).
- [28] X. Huo, H. Shen, R. Liu, J. Shao. *ASC Omega*. **6**, 26499 (2021).
- [29] T. Balakrishnan, W.L. Ang, E. Mahmoudi, A.W. Mohammad, N.S. Sambudi. *Carbon Resources Conversion* **5**, 150 (2022).
- [30] D. Chen, W. Wu, Y. Yuan, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang. *J. Mater. Chem. C* **4**, 38, 9027 (2016).
- [31] Н.И. Селиванов, Л.Г. Самсонова, В.Я. Артюхов, Т.Н. Копылова. *Известия вузов. Физика* **54**, 5, 85 (2011).
- [32] В.А. Феоктистова, Р.И. Байчурин, Т.А. Новикова, А.Ю. Плеханов, М.В. Пузык. *Оптика и спектроскопия* **131**, 2, 264 (2023).
- [33] K. Barman, A. Patra. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **37**, 1 (2018).
- [34] E.A. Stepanidenko, I.D. Skurlov, P.D. Khavlyuk, D.A. Onishchuk, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, I.A. Arefina, D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, V.G. Golubev, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanomaterials* **12**, 543 (2022).
- [35] M. Shen, J. Wu, Y. He, G. Liu, Y. Feng. *Environ. Sci.: Nano* **9**, 324 (2022).
- [36] W. Sauerbier. *Nature* **188**, 329 (1960).
- [37] A. Cser, K. Nagy, L. Biczók. *Chem. Phys. Lett.* **360**, 473 (2002).
- [38] X. Li, L. Yan, J. Si, H. Xu, Y. Xu. *RSC Adv.* **9**, 12732 (2019).
- [39] D.Y. Kornilov, S.P. Gubin. *Russ. J. Inorg. Chem.* **65**, 1965 (2020).
- [40] C.T. Chien, S.S. Li, W.J. Lai, Y.C. Yeh, H.A. Chen, I.S. Chen, L.C. Chen, K.H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, C.W. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6662 (2012).
- [41] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla. *Adv. Mater.* **22**, 505 (2010).
- [42] C. Russo, B. Apicella, A. Ciajolo. *Sci Rep.* **9**, 14566 (2019).

Редактор В.В. Емцев