

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-06-18-29

УДК 620.3, 535.372, 535.34

## Спектральные особенности нанокристаллов $\text{AgBiS}_2$ и $\text{AgInS}_2$ , легированных иттербием

Софья Павловна Карамышева<sup>1</sup>✉, Сергей Александрович Черевков<sup>2</sup>,  
Михаил Дмитриевич Мирущенко<sup>3</sup>, Иван Александрович Алейник<sup>4</sup>,  
Данила Алексеевич Татаринов<sup>5</sup>, Елена Владимировна Ушакова<sup>6</sup>

Университет ИТМО, Россия

<sup>1</sup>spkaramysheva@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-3652-0281>

<sup>2</sup>s.cherevков@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>

<sup>3</sup>ofussr@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>

<sup>4</sup>ivan\_aleinik@itmo.ru <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>

<sup>5</sup>tatarinov@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>

<sup>6</sup>elena.ushakova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

### Аннотация

**Предмет исследования.** В данной работе исследованы и описаны спектральные особенности нанокристаллов тройного состава I-V-VI<sub>2</sub> и I-III-VI<sub>2</sub>, легированные редкоземельным металлом, иттербием. **Цель работы.** Создание нового метода синтеза нанокристаллов тройного состава для дальнейшего изучения их оптических и морфологических свойств. **Метод.** В результате анализа полученных образцов с помощью атомно-силовой микроскопии и метода динамического рассеивания оптического излучения были определены средние размеры нанокристаллов  $\text{AgInS}_2:\text{Yb}$  и  $\text{AgBiS}_2:\text{Yb}$  и было произведено их сравнение между собой. Для регистрации спектров поглощения и фотолюминесценции веществ использовались спектрофотометрия и спектрофлуориметрия соответственно. Для более глубокого исследования электронной структуры синтезируемых материалов была зарегистрирована кинетика затухания фотолюминесценции с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа. **Основные результаты.** Морфологический анализ показал, что в результате одностадийного синтеза на основе матрицы  $\text{AgInS}_2$  образуются нанокристаллы меньшего размера, чем образец сравнения, а при двухстадийном синтезе средние размеры нанокристаллов превышают размеры образца сравнения в 1,5 раза. Спектры поглощения образцов  $\text{AgInS}_2:\text{Yb}$  и  $\text{AgBiS}_2:\text{Yb}$  и их образцов сравнения соответствуют типичным спектрам поглощения полупроводниковых нанокристаллов тройных соединений. Спектр поглощения нанокристаллов  $\text{AgBiS}_2:\text{Yb}$  в отличие от  $\text{AgInS}_2:\text{Yb}$  имеет широкий диапазон: от 300 до 1300 нм. В спектрах фотолюминесценции нанокристаллов  $\text{AgInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2:\text{Yb}$  почти не наблюдается сдвига максимума полосы, а фотолюминесценция, типичная для иона иттербия, отсутствует. Было выяснено, что с помощью легирования иттербием можно управлять средневзвешенными временами затухания фотолюминесценции нанокристаллов  $\text{AgInS}_2:\text{Yb}$ . Фотолюминесценции образцов  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{AgBiS}_2:\text{Yb}$  в красной и ближней инфракрасной областях не обнаружено. **Практическая значимость.** Материал такого типа может быть использован для производства абсорбционного слоя солнечных батарей, а также сенсобилизаторов для фотодинамической и фототермической терапии. Дальнейшее исследование изотропных образцов таких нанокристаллов позволит не только расширить их применение, но и в перспективе улучшить физические свойства наночастиц.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, тройные соединения, легирование, редкоземельные металлы, фотолюминесценция, кинетика фотолюминесценции, атомно-силовая микроскопия

**Благодарность:** авторы выражают благодарность ЦКП «Нанотехнологии» Университета ИТМО. Авторы благодарят Федеральную программу академического лидерства «Приоритет 2030» за финансовую поддержку.

**Ссылка для цитирования:** Карамышева С.П., Черевков С.А., Мирущенко М.Д., Алейник И.А., Татаринов Д.А., Ушакова Е.В. Нанокристаллы  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$ , легированные иттербием: на пути к ближнему инфракрасному излучению // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 6. С. 18–29. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-18-29>

Коды OCIS: 300.6280, 300.6340, 300.6550, 160.2540, 160.4236, 160.4760.

## The Yb-doped $\text{AgBiS}_2$ and $\text{AgInS}_2$ nanocrystals spectral properties

SOFIA P. KARAMYSHEVA<sup>1</sup>✉, SERGEI A. CHEREVKOV<sup>2</sup>, MIKHAIL D. MIRUSCHENKO<sup>3</sup>,  
IVAN A. ALEINIK<sup>4</sup>, DANILA A. TATARINOV<sup>5</sup>, ELENA V. USHAKOVA<sup>6</sup>

ITMO University, Russia

<sup>1</sup>[spkaramysheva@itmo.ru](mailto:spkaramysheva@itmo.ru) <https://orcid.org/0000-0002-3652-0281>

<sup>2</sup>[s.cherevkov@itmo.ru](mailto:s.cherevkov@itmo.ru) <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>

<sup>3</sup>[ofussr@itmo.ru](mailto:ofussr@itmo.ru) <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>

<sup>4</sup>[ivan\\_aleinik@itmo.ru](mailto:ivan_aleinik@itmo.ru) <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>

<sup>5</sup>[tatarinov@itmo.ru](mailto:tatarinov@itmo.ru) <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>

<sup>6</sup>[elena.ushakova@itmo.ru](mailto:elena.ushakova@itmo.ru) <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

### Abstract

**Subject of study.** In this work the spectral features of nanocrystals of ternary composition I-V-VI<sub>2</sub> and I-III-VI<sub>2</sub> doped with the rare earth metal, ytterbium, are investigated and described. **Purpose of the study.** The main purpose of the work was to develop a new synthesis method of this nanocrystals type for further study of their optical and morphological properties. **Method.** The average sizes of  $\text{AgInS}_2\text{:Yb}$  and  $\text{AgBiS}_2\text{:Yb}$  nanocrystals were analysed using atomic force microscopy and dynamic light scattering method and compared with each other. Spectrophotometry and spectrofluorimetry were used to record the absorption and photoluminescence spectra of the substances, respectively. For a deeper investigation of the electronic structure of the synthesised materials, the photoluminescence attenuation kinetics was recorded using a laser scanning luminescence microscope. **Main results.** The morphological analysis showed that as a result of one-step synthesis on the basis of  $\text{AgInS}_2$  matrix nanocrystals of smaller size than the comparison sample are formed, and in two-step synthesis the average sizes of nanocrystals exceed the size of the comparison sample by 1.5 times. The absorption spectra of  $\text{AgInS}_2\text{:Yb}$  and  $\text{AgBiS}_2\text{:Yb}$  samples and their comparison samples correspond to the typical absorption spectra of semiconductor nanocrystals of ternary compounds. The absorption spectrum of  $\text{AgBiS}_2\text{:Yb}$  nanocrystals in contrast to  $\text{AgInS}_2\text{:Yb}$  has a wide range: from 300 to 1300 nm. In the photoluminescence spectra of  $\text{AgInS}_2$  and  $\text{AgInS}_2\text{:Yb}$  nanocrystals, almost no shift of the band maximum is observed, and the photoluminescence typical of the Yb ion is absent. It was found that the weighted average blanking times of photoluminescence of  $\text{AgInS}_2\text{:Yb}$  nanocrystals can be controlled by doping with ytterbium. Photoluminescence of  $\text{AgBiS}_2$  and  $\text{AgBiS}_2\text{:Yb}$  samples was not detected in the red and near-infrared regions. **Practical significance.** Material of this type can be used for the production of absorption layer of solar cells, as well as sensorabilisers for photodynamic and photothermal therapy. Further study of isotropic samples of such nanocrystals will allow not only to expand their application, but also to improve the physical properties of nanoparticles in the long term.

**Keywords:** nanocrystals, ternary compounds, doping, rare earth metals, photoluminescence, photoluminescence kinetics, atomic force microscopy

**Acknowledgment:** the authors express their gratitude to the ITMO University Core Facility Center “Nanotechnologies”. The authors thank the Federal Academic Leadership Program “Priority 2030” for financial support.

**For citation:** Karamysheva S.P., Cherevko S.A., Miruschenko M.D., Aleinik I.A., Tatarinov D.A., Ushakova E.V. Yb-doped AgBiS<sub>2</sub> and AgInS<sub>2</sub> nanocrystals: towards near-infrared emission [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 6. P. 18–29. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-18-20>

**OCIS codes:** 300.6280, 300.6340, 300.6550, 160.2540, 160.4236, 160.4760.

## ВВЕДЕНИЕ

Уже долгое время полупроводниковые нанокристаллы (НК) рассматриваются как универсальный наноматериал благодаря их электронным и оптическим свойствам, которые в большинстве работ объясняются квантово-размерным эффектом [1]. Хотя классические НК двойного и тройного состава на основе ртути и кадмия [2, 3] обладают рядом неоспоримых преимуществ (высокий квантовый выход фотолюминесценции (КВФЛ) [4], стабильный состав [5], воспроизводимость синтезов [6]), однако токсичные элементы в их составе делают такого рода НК малоприменимы для биологических приложений, а процесс утилизации материалов на их основе вызывает огромный вопрос. Именно поэтому были разработаны «зелёные» НК двойного, тройного и четверичного состава, такие как InP, Ag<sub>2</sub>S [7], AgInS<sub>2</sub> (AIS) [8], CuInS<sub>2</sub> (CIS) [9], AgBiS<sub>2</sub> (ABS) [10], ZnAgInS<sub>2</sub> (ZAIS) [11], ZnInS (ZIS) [12] и другие. НК тройного состава привлекают особое внимание благодаря широкому применению НК и их композитов, начиная биологическими приложениями (биовизуализация, фотодинамическая терапия, гипертермия) [13] и заканчивая фотовольтаикой [14].

Состав НК оказывает сильное влияние на их кристаллическую структуру, а, следовательно, на морфологические и оптические свойства, что определяет их применение. Так НК ABS нашли своё широкое применение для фотовольтаики в качестве поглощающего слоя благодаря своей способности отлично сорбировать прилетающие к ним фотоны длин волн от 300 до 1400 нм [15], когда AIS НК, обладающие уникальной электронной структурой, нашли своё применение в биомедицине [16] и в производстве сенсоров для детекции загрязняющих и других веществ [17]. Для управления оптическими свойствами НК используется легирование различными ионами такими, как Yb<sup>3+</sup> [18], Eu<sup>3+</sup> [19], Er<sup>3+</sup> [20], Mn<sup>2+</sup> [21]. Помимо состава на оптическую плотность и фотолюминесцентные свойства оказывает силь-

ное влияние форма НК, которые могут быть сформированы в виде наночеток [22], наностержней [23, 24], нанопластин [25], нанолент [26], нанотрубок [27] и других форм. Так, например, большая площадь поверхности у цветочноподобных НК позволяет активно их использовать для катализа [28], когда различные нанопластины могут использоваться как матрица для внедрения других ионов и меньшего размера НК для придания новых свойств материалу [29].

Целью работы является разработка нового метода синтеза наночастиц тройного состава, легированных иттербием, а также исследование их оптических и морфологических свойств.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Реактивы

Нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>, Ленреактив, ХЧ), четырёхводный хлорид индия (InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99,999%), пятиводный нитрат иттербия (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99,9%), девятиводный сульфид натрия (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, более 98%), элементарная сера (S, Acros, 99,999%), олеиламин (ОАм, Sigma-Aldrich, 70%), олеиновая кислота (ОК, Fisher, 85–92%), меркаптоуксусная кислота (МУК, TGA, Sisco, 80%), гидроксид аммония (NH<sub>4</sub>OH, Sigma-Aldrich, 25 wt% water), азотная кислота (HNO<sub>3</sub>, Ленреактив, ОСЧ), ацетат висмута (Bi(OAc)<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, не менее 99,99%), ацетат серебра (Ag(OAc), Sigma-Aldrich, не менее 99%), трёхводный ацетат иттербия (Yb(OAc)<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99,9%).

### Синтез эталонных образцов AIS и ABS НК

#### Синтез НК AIS:Yb

Синтез НК AIS осуществлялся по модифицированному методу, описанному в [30].

Синтез НК AIS, легированных ионами иттербия, проходил следующим образом: к 30 мл

воды последовательно добавляли 0,313 мл водного 0,1М AgNO<sub>3</sub>, 0,624 мл 1,0М водного раствора тиогликолевой кислоты (ТГК) и 0,2 мл водного 5,0М NH<sub>4</sub>OH при перемешивании на магнитной мешалке. Полученная мутная светло-жёлтая суспензия становится прозрачной после добавления 0,48 мл водного раствора 5,0М NH<sub>4</sub>OH и бесцветной после добавления 0,219 мл водных 1,0М растворов InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O в 0,2М HNO<sub>3</sub> и 0,1М Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. Затем при перемешивании добавляли 0,313 мл водного 1,0М раствора Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. Полученный раствор нагревали на водяной бане при температуре 90–95 °С в течение 30 минут. НК осаждали изопропиловым спиртом и затем центрифугировали. Осадок растворяли в деионизированной воде. Таким образом были получены AIS:Yb в одну стадию и обозначены как 1-S AIS:Yb.

Для двухстадийного синтеза использовался на второй ступени Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O вместо индий-содержащего прекурсора, а после к прозрачному раствору был добавлен InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Полученный образец был обозначен как 2-S AIS:Yb.

Образцы предположительного состава YbInS<sub>2</sub> и AgYbS<sub>2</sub> синтезировались тем же методом, однако AgNO<sub>3</sub> и InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O были заменены на Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O для YbInS<sub>2</sub> и AgYbS<sub>2</sub> соответственно.

Образец сравнения НК AIS был синтезирован по методике, описанной выше для одностадийного синтеза без добавления соли Yb, далее был обозначен как AIS.

### Синтез НК ABS:Yb

Методом горячего впрыска были синтезированы НК ABS на основе работ [10,14] с некоторыми модификациями. Так 0,08 ммоль Bi(OAc)<sub>3</sub>, 0,065 ммоль Ag(OAc) и 0,17 ммоль Yb(OAc)<sub>3</sub> растворяли в 1,1 мл ОК с последующей дегазацией при 100 °С под вакуумом для удаления кислорода и влаги, после чего колбу наполнили азотом. К основному раствору быстро добавляли элементарную серу (0,2 ммоль), растворённую в 1 мл ОАМ и дегазированную при 80 °С. Полученную смесь нагревали при 100 °С в течение 5 минут. После охлаждения раствора НК осаждали ацетоном и растворяли в толуоле. Процедуру повторяли дважды, после чего конечный осадок растворяли в толуоле и хранили в стандартных условиях.

Полученный образец был обозначен как ABS:Yb. Образец сравнения НК ABS был синтезирован по методике, описанной выше без добавления соли иттербия, далее был обозначен как ABS.

### Характеризация полученных образцов

Исследование морфологии полученных НК было осуществлено методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и динамического рассеивания оптического излучения (ДРС), выполненные с помощью атомно-силового микроскопа Solver PRO-M с измерительным модулем Smena (НТ-МДТ, Россия) и Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания), соответственно. Оптические свойства полученных образцов были изучены с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu, Япония), спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent, США), комплекса для исследований в ближнем ИК диапазоне, содержащего набор импульсных и непрерывных лазеров, детекторы инфракрасного и видимого излучения (ПЗС-линейка, InGaAs-фотодиоды), блок синхронного детектирования и цифровые осциллографы, и лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant, Германия).

Аппроксимация кинетики затухания люминесценции осуществлялась по трём экспонентам по следующей формуле:

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^n A_i e^{-(x-x_0)/\tau_i}, \quad (1)$$

где  $A_i$  — амплитуда  $i$ -й компоненты,  $\tau_i$  — характерное время затухания  $i$ -й компоненты.

Средневзвешенное время затухания кинетики люминесценции рассчитывается по формуле

$$\langle \tau \rangle = \sum_i A_i \tau_i^2 / \sum_i A_i \tau_i, \quad (2)$$

Относительный квантовый выход ФЛ (КВФЛ) определяется, согласно формуле

$$\Phi_{\text{sample}} = \left( (1 - 10^{-D_{\text{ref}}}) \times \right. \\ \left. \times S_{\text{sample}} n_{\text{sample}}^2 / \left( (1 - 10^{-D_{\text{sample}}}) S_{\text{ref}} n_{\text{ref}}^2 \right) \right) \Phi_{\text{ref}}, \quad (3)$$

где  $D_{\text{ref}}$  и  $D_{\text{sample}}$  — оптическая плотность стандарта (Родамин 6Ж) и исследуемого вещества на длине волны возбуждения  $\lambda$ ,  $S_{\text{sample}}$  и  $S_{\text{ref}}$  — интегральная интенсивность ФЛ

образца и стандарта при возбуждении с длиной волны  $\lambda$ ,  $n_{\text{sample}}$  и  $n_{\text{ref}}$  — показатель преломления растворителя, в котором растворены образец и стандарт,  $\varphi_{\text{ref}}$  — КВФЛ стандарта.

Времена затухания люминесценции и квантовый выход люминесценции связаны соотношениями:

$$\tau_i = 1 / (k_i^f + k_i^{nr}), \quad (4)$$

$$\varphi_i = k_i^f \tau_i, \quad (5)$$

где  $k_i^f$  и  $k_i^{nr}$  — константы скорости излучательного и безызлучательного каналов релаксации электронного возбуждения в НК,  $\tau_i$  — время затухания люминесценции НК,  $\varphi_i$  — квантовый выход люминесценции НК и  $i$  — индекс фракции НК.

Также квантовый выход может быть определен при помощи следующего уравнения:

$$\varphi = \Gamma / (\Gamma + k_{nr}), \quad (6)$$

где  $\Gamma$  и  $k_{nr}$  — константы скорости излучательного и безызлучательного каналов релаксации электронного возбуждения в НК соответственно.

Квантовый выход может быть близок к единице, тогда как скорость безызлучательной релаксации значительно меньше скорости радиационной, то есть  $k_{nr} \ll \Gamma$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Был исследован процесс внедрения ионов Yb в матрицу тройных соединений, а также возможность формирования НК состава YbInS<sub>2</sub> и AgYbS<sub>2</sub> в результате замены прекурсоров AgNO<sub>3</sub> и InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O на Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, соответственно. Предварительные спектральные исследования двух вышеописанных структур показали, что НК не формируются в реакционной смеси. Таким образом, требуется формирование исходной матрицы тройных соединений AIS (рис. 1а) для того, чтобы в неё внедрились Yb-ионы. На рис. 1б, 1г приведены схемы синтезов НК AIS, легированных ионами Yb, полученных одностадийным (рис. 1б) и двухстадийным (рис. 1г) способами. В результате синтезов были получены коллоидные растворы НК, имеющие окраску в видимом диапазоне спектра (рис. 1в, 1д).

Для того, чтобы получить НК, оптические переходы которых ещё более сдвинуты в красную область спектра, была выбрана матрица на основе тройного соединения ABS (рис. 1е). В работе [14] было показано, что использование соли висмута приводит к существенному увеличению диапазона поглощения и оптической плотности в ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне спектра. Так, нами был разработан синтез ABS:Yb НК (рис. 1ж), в результате которого получается коллоидный раствор НК тёмно-коричневого цвета (рис. 1з).

## Характеризация НК AIS:Yb

У НК AIS (образец сравнения) высоты, определённые при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ), достигают среднего значения  $6,5 \pm 0,3$  нм и медианного значения  $4,4 \pm 0,2$  нм, с довольно узким распределением (рис. 2а, 2б). Распределение высот для НК1-S AIS:Yb узкое, а средние и медианные значения соответственно равны  $5,6 \pm 0,3$  и  $5,0 \pm 0,2$  нм (рис. 2в, 2г). Агрегировавших НК такого типа очень мало. Распределение высот для образца 2-S AIS:Yb широкое, среднее значение составило  $8,1 \pm 0,4$  нм и медианное —  $6,2 \pm 0,3$  нм. Наблюдаемое большое количество значительно более крупных частиц для данного образца может быть объяснено агрегацией НК (рис. 2д, 2е). Среднее значение гидродинамического диаметра, полученное методом динамического рассеяния оптического излучения, для НК AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb равно  $22,2 \pm 2,8$ ,  $40,0 \pm 3,6$  и  $43,6 \pm 12,4$  нм соответственно (рис. 2ж).

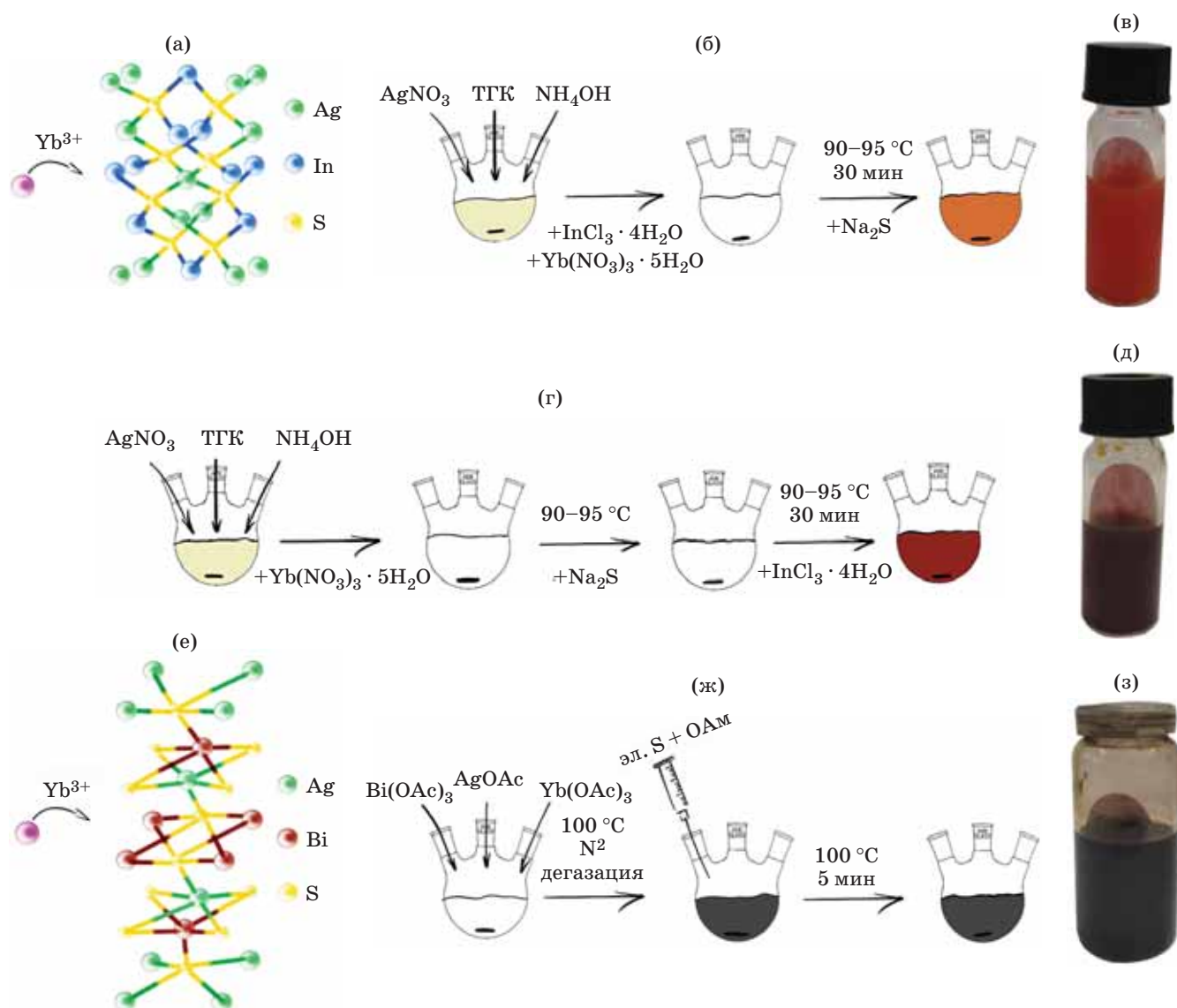
При анализе НК с помощью метода АСМ было выявлено, что при легировании образца 1-S AIS:Yb происходит уменьшение размера, когда НК, получаемые в результате синтеза 2-S AIS:Yb, не только агрегируют, но и имеют средние размеры превышающие размеры образца сравнения в 1,5 раза. Исходя из данных, полученных методом ДРС, гидродинамический диаметр образцов 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb в 2 раза больше образца сравнения, ABS. Это может быть связано с тем, что этот метод позволяет оценить не истинный размер, а именно радиус мицеллы, образованной наночастицей, то есть в данном случае оценивается также лигандная оболочка (рис. 2з).

Спектры поглощения для образцов AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb, приведенные на рис. 3а,

являются типичными для полупроводниковых НК тройных соединений такого типа [10, 24]. Максимумы полос ФЛ для таких НК находятся на 715, 710 и 710 нм для AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb соответственно. Ширина полосы ФЛ на половине высоты увеличивается с 135 до 150 и 175 нм в ряду образцов AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb. ФЛ, относящейся непосредственно к ионам Yb, не наблюдается (рис. 3б).

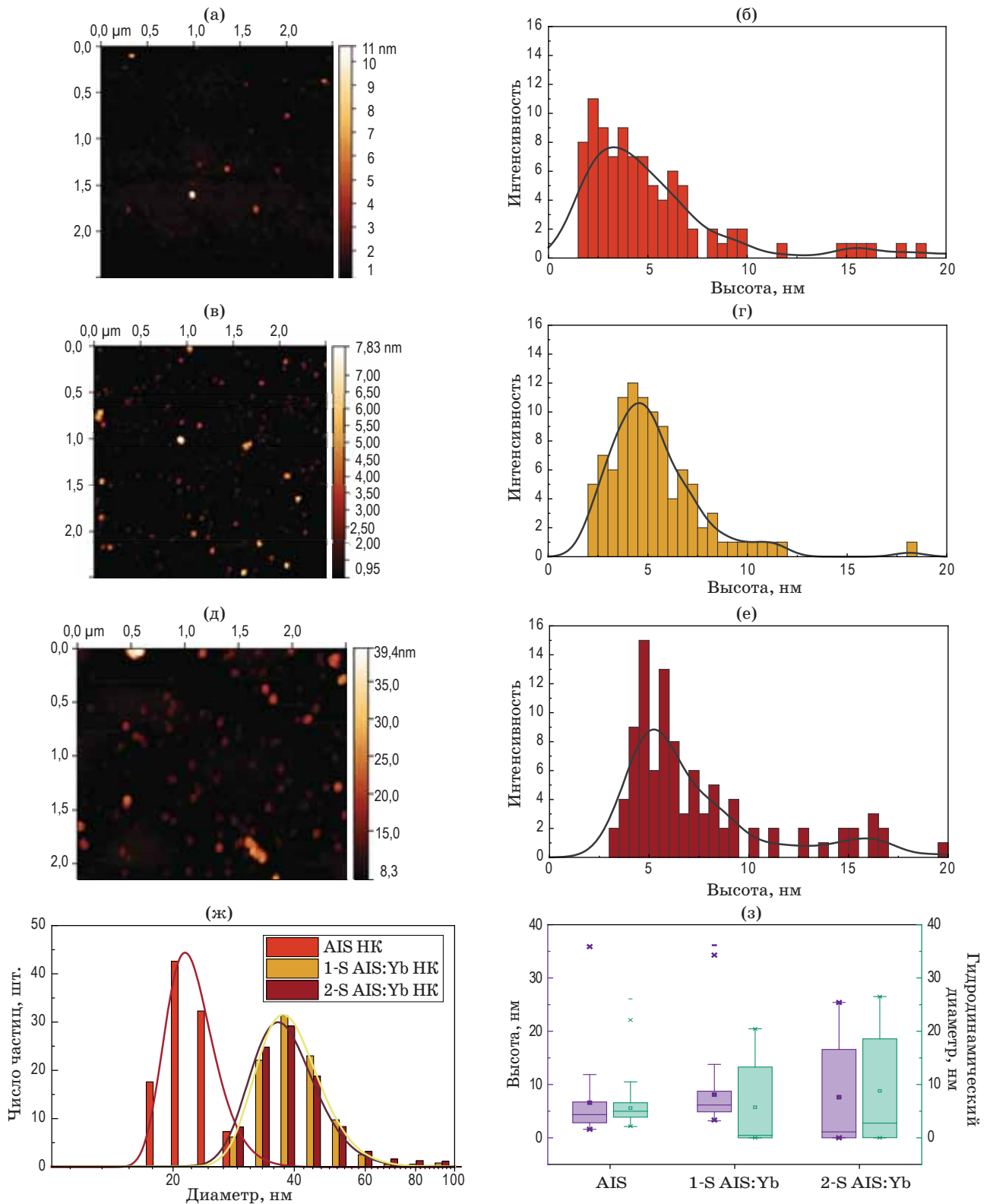
Кривые затухания ФЛ были аппроксимированы трёхэкспоненциальной функцией (1)

с временами затухания и соответствующими амплитудами, приведёнными на рис. 3в. Видно, что для образца 1-S AIS:Yb наблюдается увеличение третьего времени затухания ФЛ с 70 нс до 150 нс. При этом для образца 2-S AIS:Yb значения времён затухания практически не изменяются, а происходит перераспределение амплитуд. Таким образом, внедрение Yb внутрь матрицы AIS можно влиять на все три компоненты, но по-разному в зависимости от типа проводимого синтеза AIS:Yb.



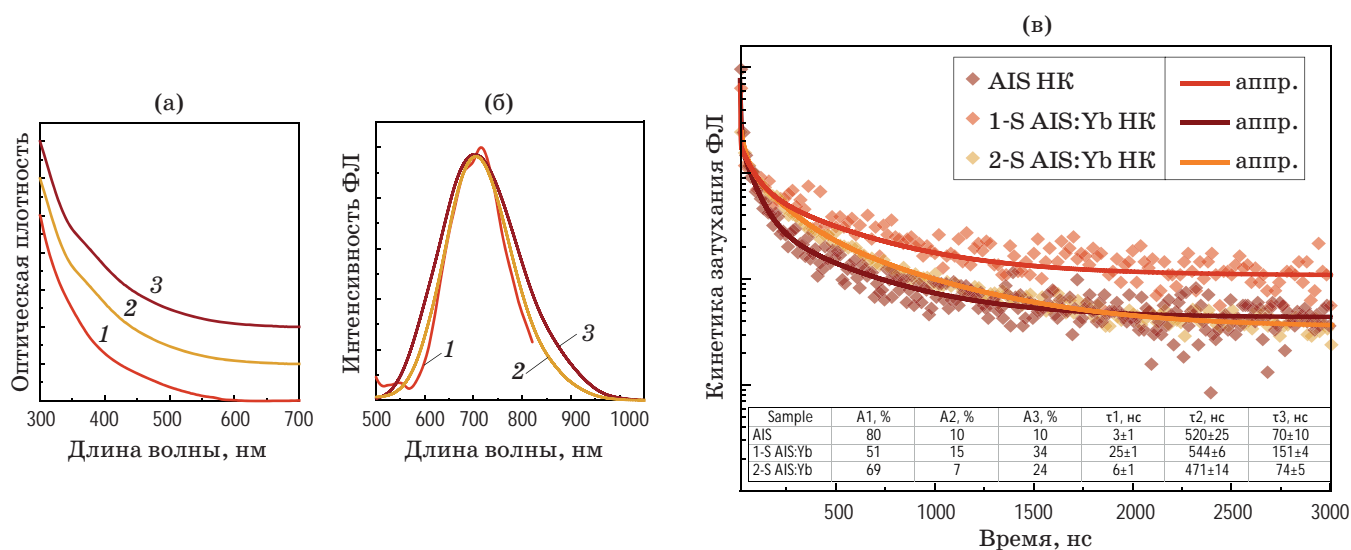
**Рис. 1.** Схема синтезов НК тройных соединений, легированных Yb-ионами. Кристаллические решётки AIS (а) и ABS (е). Схема синтеза НК 1-S AIS:Yb (б), 2-S AIS:Yb (г) и ABS:Yb (ж). Фотографии полученных коллоидных растворов AIS:Yb (в), 2-S AIS:Yb (д), ABS:Yb (з)

**Fig. 1.** Yb-doped NCs ternary compounds doped with Yb-ions syntheses scheme. AIS (a) and ABS (e) crystal lattices. 1-S AIS:Yb (б), 2-S AIS:Yb (г), and ABS:Yb (ж) NCs synthesis scheme. Photographs of the obtained AIS:Yb (в), 2-S AIS:Yb (д), and ABS:Yb (з) colloidal solutions



**Рис. 2.** АСМ-изображения образцов AIS (а), 1-S AIS:Yb (в) и 2-S AIS:Yb (д), распределение их высот (б, г, е). Гидродинамический диаметр НК AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb (ж). Сравнение средних величин высот и гидродинамического диаметра для образцов НК AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb (з)

**Fig. 2.** AFM images of AIS (a), 1-S AIS:Yb (в), and 2-S AIS:Yb (д) NCs, its heights distribution (б, г, е). AIS NCs, 1-S AIS:Yb, and 2-S AIS:Yb NCs hydrodynamic diameter (ж). Comparison of average heights and hydrodynamic diameters for AIS NCs, 1-S AIS:Yb, and 2-S AIS:Yb NCs samples (з)



**Рис. 3.** Спектральные характеристики НК AIS (1), 1-S AIS:Yb (2) и 2-S AIS:Yb (3). Спектры поглощения (а) и ФЛ (длина волны возбуждения — 380 нм) (б). Кривые затухания ФЛ (в) с параметрами аппроксимации триэкспоненциальной функцией (формула 1)

**Fig. 3.** Spectral properties of AIS (1), 1-S AIS:Yb (2), and 2-S AIS:Yb (3) NCs. Absorption spectra (a) and PL spectra (excitation wavelength is 380 nm) (б). PL decay curves (в) with approximation parameters by a triexponential function (formula 1)

Параметры образцов AIS, одностадийного и многостадийного AIS:Yb, полученные исходя из оптических свойств структур

Parameters of AIS samples and single-stage and multi-stage AIS:Yb, obtained based on the optical properties of the structures

Образец	Диапазон поглощения, нм	Максимум полосы ФЛ, нм	КВФЛ, %	Среднее время жизни, нс	$\Gamma$ , $\text{с}^{-1}$	$K_{\text{пр}}$ , $\text{с}^{-1}$
AIS	300–575	715	$5,4 \pm 1$	$452 \pm 19$	$1,2 \times 10^4$	$2,2 \times 10^6$
1-S AIS:Yb	300–560	710	$1,7 \pm 1$	$361 \pm 4$	$0,5 \times 10^4$	$2,7 \times 10^6$
2-S AIS:Yb	300–570	710	$5,7 \pm 1$	$314 \pm 7$	$1,8 \times 10^4$	$3,2 \times 10^6$

Природа затухания ФЛ, которая может быть описана трёхэкспоненциальной функцией, для НК тройного состава всё ещё остаётся под вопросом [31, 32]. Есть несколько теорий об ответственных за это каналах рекомбинации. Первые две компоненты объясняются в большинстве работ одинаково: короткоживущая  $\tau_1$  обусловлена наличием поверхностных дефектных состояний, а долгоживущая  $\tau_2$  связана с рекомбинацией ФЛ донорно-акцепторных пар внутри НК. Третья компонента  $\tau_3$  может объясняться двумя причинами: свободносвязанный механизм, включающий подзонные дефектные состояния, приводит к появлению дополнительной компоненты распада [33]; компоненты с самым длинным и средним временем жизни

можно объяснить донорно-акцепторными парами ближайших соседей и между парами следующих ближайших соседей [34].

Средневзвешенные времена затухания, рассчитанные по (2), для НК AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb равны  $452 \pm 19$ ,  $361 \pm 4$  и  $314 \pm 7$  нс соответственно.

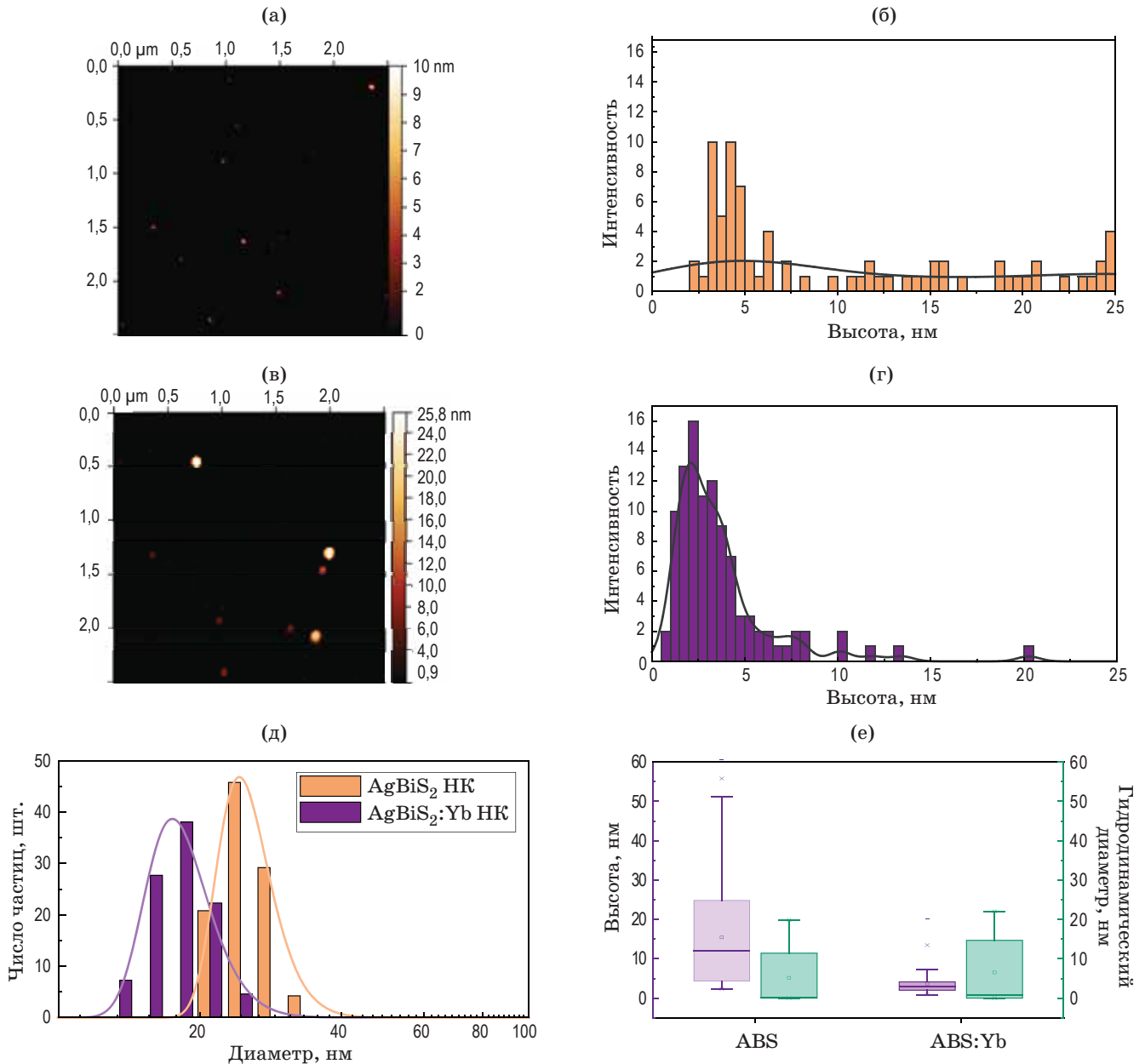
КВФЛ был рассчитан по (3) и составил  $5,4 \pm 1\%$ ,  $1,7 \pm 1\%$  и  $5,7 \pm 1\%$  для образцов AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb соответственно. Это может быть связано с внедрением ионов Yb и возникновением дополнительных дефектов кристаллической решётки, а также поверхностных дефектов [18]. Оптические параметры полученных образцов были рассчитаны по формулам (4)–(6) и сведены в таблицу.

### Характеризация НК ABS:Yb

Для ABS НК имеется несколько максимумов в распределении: на  $4,8 \pm 0,2$  и на  $24,3 \pm 1,2$  нм. Распределение НК ABS:Yb узкое, и в этом узком распределении они достигают высот  $2,9 \pm 0,1$  нм. Значительно более крупные частицы имеют размер, равный  $25,0 \pm 1,3$  нм. Средний размер таких

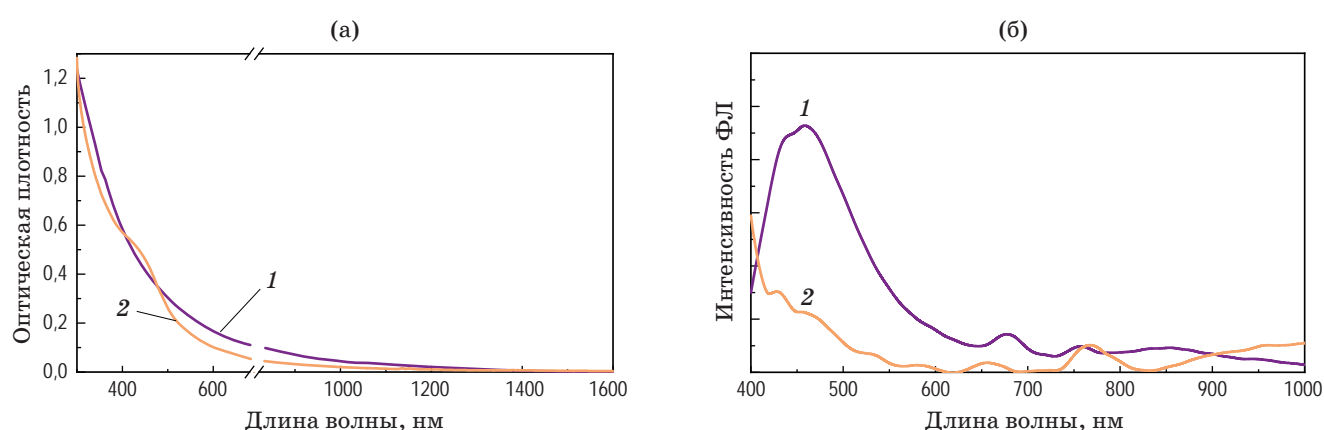
частиц —  $3,7 \pm 0,2$  нм, а медианный —  $2,9 \pm 0,1$  нм (рис. 4а–4г). Гидродинамический диаметр для НК ABS и ABS:Yb равен  $18,0 \pm 2,6$  и  $25,0 \pm 3,1$  нм соответственно (рис. 4е).

При легировании матрицы ABS ионами иттербия происходит уменьшение среднего размера НК в 1,25 раза. Также следует упомянуть,



**Рис. 4.** АСМ-изображения образцов ABS и ABS:Yb (а, в), распределение их высот (б, г). Гидродинамический диаметр НК ABS и ABS:Yb (д). Сравнение средних величин высот и гидродинамического диаметра для образцов НК ABS и ABS:Yb (е)

**Fig. 4.** AFM images of ABS and ABS:Yb samples (а, в), its heights distribution (б, г). ABS and ABS:Yb NCs hydrodynamic diameter (д). Comparison of average heights and hydrodynamic diameters for ABS and ABS:Yb NCs samples (е)



**Рис. 5.** Спектры поглощения (а) и ФЛ (длина волны возбуждения — 375 нм) (б) НК ABS (1) и ABS:Yb (2)  
**Fig. 5.** Absorption spectra (a) and PL (excitation wavelength is 375 nm) (б) of ABS (1) and ABS:Yb (2) NCs

что при синтезе ABS НК получается два размера, когда распределение у ABS:Yb НК узко и размер частиц имеет чёткое значение в пределах погрешности. Диаметр мицелл ABS:Yb, изученных при помощи метода ДРС, оказался в 1,5 раза больше, чем у образца сравнения (рис. 4д).

На рис. 5а видно, что поглощение синтезированных образцов НК ABS и ABS:Yb соответствует спектру поглощения матрицы ABS, приведённому в работе [14], и охватывает диапазон от 300 до 1300 нм. При этом для ABS:Yb в спектре поглощения наблюдается плечо на 450 нм. Для образца сравнения наблюдается широкая полоса ФЛ с максимумом на 480 нм, при этом при легировании ионами Yb эта полоса практически исчезает. Сигнал ФЛ в красной и БИК областях спектра практически отсутствует.

Исследования показали, что при синтезе, проводимом при температурах свыше 150 °С, все получаемые структуры разрушаются, а цвет раствора с глубокого чёрно-коричневого сменяется на прозрачный.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были разработаны протоколы синтеза НК тройных соединений состава AIS и ABS, легированные ионами иттербия. Анализ морфологических свойств структур на основе матрицы AIS показал, что в результате одностадийного синтеза (1-S AIS:Yb) образуются НК меньшего размера, чем образец сравнения, не содержащий иттербий, когда при двухстадийном синтезе (2-S AIS:Yb) средние размеры НК превышают размеры образца сравнения

в 1,5 раза. При изучении оптических свойств синтезированных НК было выявлено, что спектры поглощения коррелируют с типичными спектрами поглощения полупроводниковых НК тройных соединений AIS, а максимумы полос ФЛ почти не имеют сдвига, однако ширина пиков изменяется в большую сторону в ряду AIS, 1-S AIS:Yb и 2-S AIS:Yb НК. ФЛ, присущей Yb-иону не было задетектировано. Анализ кинетики затухания данного материала показал возможность влияния с помощью внедрения Yb-ионов на средневзвешенные времена затухания.

Изучение морфологических свойств для структур на основе матрицы ABS отразило, что при легировании Yb-ионами происходит уменьшение среднего размера НК в 1,25 раза. Распределение по размеру легированных НК является узким в отличие от образца сравнения. Спектр поглощения таких НК охватывает широкий диапазон длин волн: от 300 до 1300 нм. Однако ФЛ в красной и БИК областях спектра не наблюдается. Также следует упомянуть, что в результате исследования было выявлено влияние температуры синтеза на деструкцию синтезируемого материала: температура не должна быть свыше 150 °С. Также следует упомянуть, что в результате исследования было выявлено влияние температуры синтеза на деструкцию синтезируемого материала: температура не должна быть свыше 150 °С.

Полученные НК могут быть использованы для биологических и фотовольтаических приложений, в частности для производства экологичного поглощающего слоя солнечных батарей и фототермической терапии.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Reshma V.G., Mohanan P.V. Quantum dots: Applications and safety consequences // *J Lumin.* 2019. V. 205. P. 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.015>
2. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A. Modification of optical and electrical properties of lead selenide PbSe films by nanosecond laser pulses with a wavelength of 1.064 microns // *Journal of Optical Technology.* 2023. V. 90. № 4. P. 179–185. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000179>
3. Ruzhevich M.S., Semakova A.A., Mynbaev K.D. Optical transitions in long-wavelength light-emitting diode heterostructures based on InAsSb // *Journal of Optical Technology.* 2023. V. 90. № 7. P. 362. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000362>
4. Vishratina A.K., Orlova A.O., Purcell-Milton F. Influence of CdSe and CdSe/CdS nanocrystals on the optical activity of chiral organic molecules // *J Mater Chem C Mater.* 2018. V. 6. № 7. P. 1759–1766. <https://doi.org/10.1039/c7tc03457a>
5. Cao Z., Shu Y., Qin H. Quantum dots with highly efficient, stable, and multicolor electrochemiluminescence // *ACS Cent Sci.* 2020. V. 6. № 7. P. 1129–1137. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00484>
6. Ma F., Abboud K.A., Zeng C. Precision synthesis of a CdSe semiconductor nanocluster via cation exchange // *Nature Synthesis.* 2023. V. 2. № 10. P. 949–959. <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00330-6>
7. Cui C., Li X., Liu J. Synthesis and functions of Ag<sub>2</sub>S nanostructures // *Nanoscale Res Lett.* 2015. V. 10. № 1. P. 431. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1125-7>
8. Chevallier T., Le Blevennec G., Chandezon F. Photoluminescence properties of AgInS<sub>2</sub>-ZnS nanocrystals: The critical role of the surface // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 14. P. 7612–7620. <https://doi.org/10.1039/c5nr07082a>
9. Long Z., Zhang W., Tian J. Recent research on the luminous mechanism, synthetic strategies, and applications of CuInS<sub>2</sub> quantum dots // *Inorg Chem Front.* 2021. V. 8. № 4. P. 880–897. <https://doi.org/10.1039/d0qi01228a>
10. Nakazawa T., Kim D., Oshima Y. Synthesis and application of AgBiS<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>S nanoinks for the production of IR photodetectors // *ACS Omega.* American Chemical Society. 2021. V. 6. № 31. P. 20710–20718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03463>
11. Kurshanov D.A., Gromova Yu.A., Cherevko S.A. Non-toxic ternary quantum dots AgInS<sub>2</sub> and AgInS<sub>2</sub>/ZnS: Synthesis and optical properties // *Opt Spectrosc.* 2018. V. 125. № 6. P. 1041–1046. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1812010X>
12. Yang R., Mei L., Fan Y. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-based photocatalysts for energy and environmental applications // *Small Methods.* 2021. V. 5. № 10. P. 2100887. <https://doi.org/10.1002/smt.202100887>
13. Morselli G., Villa M., Fermi A. Luminescent copper indium sulfide (CIS) quantum dots for bioimaging applications // *Nanoscale Horiz.* 2021. V. 6. № 9. P. 676–695. <https://doi.org/10.1039/d1nh00260k>
14. Wang Y., Kavanagh S.R., Burgués-Ceballos I. Cation disorder engineering yields AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals with enhanced optical absorption for efficient ultrathin solar cells // *Nat Photonics.* Nature Research. 2022. V. 16. № 3. P. 235–241. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00950-4>
15. Righetto M., Wang Y., Elmestekawy K.A. Cation-disorder engineering promotes efficient charge-carrier transport in AgBiS<sub>2</sub> nanocrystal films // *Advanced Materials.* 2023. V. 35. № 48. P. 2305009. <https://doi.org/10.1002/adma.202305009>
16. Chang J.-Y., Wang G.-Q., Cheng C.-Y. Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS<sub>2</sub> quantum dots and their application as bioimaging probes // *J Mater Chem.* 2012. V. 22. № 21. P. 10609. <https://doi.org/10.1039/c2jm30679d>
17. Li Y., Li Z., Ye W. Gold nanorods and graphene oxide enhanced BSA-AgInS<sub>2</sub> quantum dot-based photoelectrochemical sensors for detection of dopamine // *Electrochim Acta.* 2019. V. 295. P. 1006–1016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.121>
18. Martín-Rodríguez R., Geitenbeek R., Meijerink A. Incorporation and luminescence of Yb<sup>3+</sup> in CdSe nanocrystals // *J Am Chem Soc.* 2013. V. 135. № 37. P. 13668–13671. <https://doi.org/10.1021/ja4077414>
19. Murugadoss G., Prakash J., Rajesh Kumar M. Controlled synthesis of europium-doped SnS quantum dots for ultra-fast degradation of selective industrial dyes // *Catalysts.* MDPI. 2022. V. 12. № 10. P. 1128. <https://doi.org/10.3390/catal12101128>
20. Andresen E., Islam F., Prinz C. Assessing the reproducibility and up-scaling of the synthesis of Er,Yb-doped NaYF<sub>4</sub>-based upconverting nanoparticles and control of size, morphology, and optical properties // *Sci Rep.* Nature Research. 2023. V. 13. № 1. P. 2288. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28875-8>
21. Sakai R., Onishi H., Ido S. Effective Mn-doping in AgInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell nanocrystals for dual photoluminescent peaks // *Nanomaterials.* MDPI AG. 2019. V. 9. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.3390/nano9020263>
22. Wang S., Zhu Y., Yang X. Photoelectrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based on flower-like CuInS<sub>2</sub>-graphene hybrid // *Electroanalysis.* 2014. V. 26. № 3. P. 573–580. <https://doi.org/10.1002/elan.201300515>
23. Portniagin A.S., Ning J., Wang S. Monodisperse CuInS<sub>2</sub>/CdS and CuInZnS<sub>2</sub>/CdS core-shell nanorods with a strong near-infrared emission // *Adv Opt Mater.* 2022. V. 10. № 8. P. 2102590. <https://doi.org/10.1002/adom.202102590>
24. Yu M., Lv X., Mahmoud Idris A. Upconversion nanoparticles coupled with hierarchical ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanorods as a near-infrared responsive photocatalyst for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction // *J Colloid Interface Sci.* 2022. V. 612. P. 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.197>
25. Han M., Wang Z., Zhang Z. Rationally constructing intercrossed CuInS<sub>2</sub> nanosheets on TiO<sub>2</sub> nanorods for efficient photoelectrochemical water splitting // *Chem Eng Sci.* 2023. V. 281. P. 119151. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119151>
26. Baek W., Bootharaju M.S., Walsh K.M. Highly luminescent and catalytically active suprastructures of magic-sized semiconductor nanoclusters // *Nat Mater.* Nature Research. 2021. V. 20. № 5. P. 650–657. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00880-6>
27. Deng F., Zhong F., Hu P. Fabrication of In-rich AgInS<sub>2</sub> nanoplates and nanotubes by a facile low-temperature co-precipitation strategy and their excellent visible-light photocatalytic mineralization performance // *Journal of Nanoparticle Research.* 2017. V. 19. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3708-3>
28. Qin C., Li S., Jiang G. Preparation of flower-like ZnO nanoparticles in a cellulose hydrogel microreactor // *Bioresources.* 2017. V. 12. № 2. P. 3182–3191. <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.3182-3191>

29. Verma A., Chaudhary P., Singh A. ZnS nanosheets in a polyaniline matrix as metallopolymer nanohybrids for flexible and biofriendly photodetectors // *ACS Appl Nano Mater.* 2022. V. 5. № 4. P. 4860–4874. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04437>
30. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D. A fine size selection of brightly luminescent water-soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS quantum dots // *Journal of Physical Chemistry C.* 2017. V. 121. № 16. P. 9032–9042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>
31. Miropoltsev M., Kuznetsova V., Tkach A. FRET-based analysis of AgInS<sub>2</sub>/ZnAgInS/ZnS quantum dot recombination dynamics // *Nanomaterials.* MDPI AG. 2020. V. 10. № 12. P. 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano10122455>
32. Soares J.X., Wegner K.D., Ribeiro D.S.M. Rationally designed synthesis of bright AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots with emission control // *Nano Res.* Tsinghua University Press. 2020. V. 13. № 9. P. 2438–2450. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2876-8>
33. Cichy B., Rich R., Olejniczak A. Two blinking mechanisms in highly confined AgInS<sub>2</sub> and AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots evaluated by single particle spectroscopy // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 7. P. 4151–4159. <https://doi.org/10.1039/c5nr07992f>
34. Komarala V.K., Xie C., Wang Y. Time-resolved photoluminescence properties of CuInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals: Influence of intrinsic defects and external impurities // *J Appl Phys.* 2012. V. 111. № 12. P. 124314. <https://doi.org/10.1063/1.4730345>

#### АВТОРЫ

**Софья Павловна Карамышева** — аспирант Университета ИТМО, инженер-исследователь НОЦ «Физика наноструктур», лаборатории «Светоизлучающие углеродные квантовые наноструктуры», Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 57216225418; <https://orcid.org/0000-0002-3652-028>; [spkaramysheva@itmo.ru](mailto:spkaramysheva@itmo.ru)

**Сергей Александрович Черевков** — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией НОЦ «Физика наноструктур», научный сотрудник НОЦ «Физика наноструктур», лаборатории «Светоизлучающие углеродные квантовые наноструктуры», Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 36573298700; <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>; [s.cherevков@itmo.ru](mailto:s.cherevков@itmo.ru)

**Михаил Дмитриевич Мирущенко** — аспирант Университета ИТМО, инженер НОЦ «Физика наноструктур», лаборатории «Светоизлучающие углеродные квантовые наноструктуры», Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 57221479215; <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>; [ofussr@itmo.ru](mailto:ofussr@itmo.ru)

**Иван Александрович Алейник** — магистрант Университета ИТМО, инженер НОЦ «Физика наноструктур», лаборатории «Светоизлучающие углеродные квантовые наноструктуры», Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>; [ivan\\_aleinik@itmo.ru](mailto:ivan_aleinik@itmo.ru)

**Данила Алексеевич Татаринов** — аспирант Университета ИТМО, инженер НОЦ «Физика наноструктур», лаборатории «Оптика квантовых наноструктур», Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 57222431623; <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>; [tatarinov@itmo.ru](mailto:tatarinov@itmo.ru)

**Елена Владимировна Ушакова** — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник НОЦ «Физика наноструктур», руководитель лаборатории «Светоизлучающие углеродные квантовые наноструктуры», Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 36616700800; <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>; [elena.ushakova@itmo.ru](mailto:elena.ushakova@itmo.ru)

#### AUTHORS

**Sofia P. Karamysheva** — Postgraduate Student at ITMO University, Research Engineer at the PhysNano Department, Laboratory «Light-emitting carbon quantum nanostructures», St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 57216225418; <https://orcid.org/0000-0002-3652-028>; [spkaramysheva@itmo.ru](mailto:spkaramysheva@itmo.ru)

**Sergey A. Cherevков** — Phd in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of the PhysNano Department, Researcher of the PhysNano Department, Laboratory «Light-emitting carbon quantum nanostructures», St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 36573298700; <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>; [s.cherevков@itmo.ru](mailto:s.cherevков@itmo.ru)

**Mikhail D. Miruschenko** — Postgraduate Student at ITMO University, Engineer at the PhysNano Department, Laboratory of Light-Emitting Carbon Quantum Nanostructures, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 57221479215; <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>; [ofussr@itmo.ru](mailto:ofussr@itmo.ru)

**Ivan A. Aleinik** — Master Student at ITMO University, Engineer at the PhysNano Department, Laboratory «Light-emitting carbon quantum nanostructures», St. Petersburg, 199034, Russia; <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>; [ivan\\_aleinik@itmo.ru](mailto:ivan_aleinik@itmo.ru)

**Danila A. Tatarinov** — Postgraduate Student at ITMO University, Engineer at the PhysNano Department, Laboratory of Optics of Quantum Nanostructures, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 57222431623; <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>; [tatarinov@itmo.ru](mailto:tatarinov@itmo.ru)

**Elena V. Ushakova** — PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher at the PhysNano Department, Head of the Laboratory «Light-emitting carbon quantum nanostructures», St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 36616700800; <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>; [elena.ushakova@itmo.ru](mailto:elena.ushakova@itmo.ru)

Статья поступила в редакцию 20.02.2024

Одобрена после рецензирования 18.03.2024

Принята к печати 29.04.2024

The article was submitted to the editorial office 20.02.2024

Approved after review 18.03.2024

Accepted for publication 29.04.2024