

## Эволюция люминесцентных свойств одиночных нанокристаллов перовскита CsPbBr<sub>3</sub> в процессе фотодеградации

В. А. Байтова<sup>a</sup>, М. А. Князева<sup>a,c</sup>, И. А. Муканов<sup>b,g</sup>, А. О. Тарасевич<sup>c</sup>, А. В. Наумов<sup>b,c,d</sup>, А. Г. Сон<sup>e,g</sup>,  
С. А. Козюхин<sup>e,f</sup>, И. Ю. Еремчев<sup>b1</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 105066 Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Россия

<sup>c</sup>Троицкое обособленное подразделение ФИАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>d</sup>Московский педагогический государственный университет, 119435 Москва, Россия

<sup>e</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

<sup>f</sup>Томский государственный университет, Химический факультет, 634050 Томск, Россия

<sup>g</sup>Национальный исследовательский университет МФТИ, 141701 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2023 г.

После переработки 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 сентября 2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования эволюции процесса мерцания люминесценции одиночных нанокристаллов перовскита CsPbBr<sub>3</sub> с характерным размером ~ 25 нм в процессе фотодеградации. Продемонстрировано, что вместе со смещением пика люминесценции в коротковолновую область и уменьшением средней интенсивности люминесценции возрастает роль безызлучательных Оже-процессов, лежащих в основе зарядового механизма мерцания. Использован метод определения механизма мерцания, основанный на анализе антигруппировки фотонов  $g^2(0)$ , а также скорости экситонной и биекситонной рекомбинации. Полученные данные позволили выявить переход от ловушечного механизма мерцания к зарядовому при изменении размеров одиночного нанокристалла CsPbBr<sub>3</sub>.

DOI: 10.31857/S1234567823200041, EDN: oqyxod

Полупроводниковые нанокристаллы со структурой перовскита CsPbX<sub>3</sub> (X – Br, Cl, I) обладают высоким потенциалом применения в качестве следующего поколения фотоэлектрических устройств в силу их специфических оптических и электрических свойств: перовскиты обладают высоким квантовым выходом люминесценции, высокой подвижностью зарядов, большой длиной диффузии электронов и дырок, широким диапазоном перестройки длин волн люминесценции [1, 2]. Слабое влияние дефектных состояний на свойства перовскитов позволяет упростить и удешевить технологию изготовления полупроводниковых устройств, что играет большую роль при создании фотоэлектрических и светоизлучающих устройств на основе перовскитов – светодиодов [3], источников света с заданной цветовой температурой [4], солнечных батарей [5], оптоэлектронных устройств [6], активных элементов для оптического охлаждения [7], лазеров [8].

Существующие ограничения использования нанокристаллов перовскитов связаны с недостаточной фотостабильностью и чувствительностью к внешним параметрам: влажности, составу и температуре окружающей среды [9, 10]. На уровне одиночных нанокристаллов наблюдается мерцание люминесценции – процесс случайного во времени изменения квантового выхода люминесценции, который на ансамблевом уровне приводит к понижению общего квантового выхода. Стоит отметить, что данный эффект присущ широкому классу одиночных излучателей, включая одиночные молекулы [11],  $\pi$ -сопряженные полимеры [12], полупроводниковые квантовые точки [13], субмикронные [14] и микронные [15] кристаллы перовскита. Известные к настоящему времени работы по теории мерцания полупроводниковых нанокристаллов связывают изменение квантового выхода люминесценции с возникновением обратимых безызлучательных каналов релаксации посредством зарядового [16] и ловушечного [17, 18] механизмов. Так, в соответствии с заря-

<sup>1</sup>)e-mail: eremchev@isan.troitsk.ru

довым механизмом, мерцание люминесценции объясняется ионизацией и нейтрализацией одиночного нанокристалла. В ионизованном состоянии энергия рекомбинирующей пары может передаваться третьей частице в результате Оже-процесса. Поэтому такое трехчастичное состояние (трионное) характеризуется меньшим квантовым выходом люминесценции по сравнению с экситонным. Необходимо отметить, что в полупроводниках Оже-ионизация проявляется при высоких концентрациях носителей заряда ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [19], что всегда выполняется при малых размерах кристаллов ( $\sim 10 \text{ нм}$ ). В кристаллах же большего размера эффективность зарядового механизма должна быть существенно меньше из-за низкой плотности носителей заряда в трионном состоянии. Альтернативный механизм мерцания связывают с связанными уровнями энергии в запрещенной зоне, связанных со структурными дефектами в полупроводниковых нанокристаллах. Миграция ионов в перовскитах (фотоиндуцированная [20], термоиндуцированная [21]) может быть причиной возникновения и исчезновения дефектных состояний [22] – эффективных тушителей люминесценции. Временная флуктуация числа дефектных состояний, описанная в моделях суперэффективных тушителей люминесценции [23] и множественных рекомбинационных центров (MRC-модель) [16], а также вариация скорости захвата носителей заряда одним дефектным состоянием [24] приводят к вариации квантового выхода люминесценции – мерцанию люминесценции.

Помимо эффекта мерцания, под воздействием фотовозбуждения происходит постепенное изменение свойств нанокристаллов, проявляющееся в сдвиге пика люминесценции в синюю область спектра и уменьшении сечения поглощения – фотоиндуцированная деградация нанокристаллов [9, 10, 25–27]. Данный эффект был обнаружен в металлоорганических перовскитах [25] и полностью неорганических перовскитах [9, 26], в отдельных нанокристаллах, в том числе, квантовых точках [26], а также в субмикронных и микронных частицах [25] и в пленках из нанокристаллов [28]. К процессу фотодеградации также нужно отнести эффект фотоиндуцированного пространственного разделения (фазовой сегрегации) ионов галогена в “смешанных” перовскитах [23]. Фотодеградация может быть как необратимым процессом в случае одиночных нанокристаллов [9, 26], так и обратимым в случае наличия защитной оболочки из оксида кремния у одиночных нанокристаллов [27] или при плотной упаковке нанокристаллов [28]. Сдвиг спектра в коротковолновую область объясняют квантовым размерным эффектом и связывают с

уменьшением эффективного размера кристалла по одному или нескольким направлениям. Это подтверждается прямыми экспериментами с использованием совмещенной атомно-силовой и люминесцентной микроскопии, в которых наблюдается скоррелированное уменьшение размера частиц и сдвиг спектра люминесценции в процессе фотодеградации [29]. Изменение эффективных размеров кристаллов может быть связано как с внутренней перестройкой кристалла в результате миграции ионов, так и с процессом окисления на поверхности. Последний механизм считается основным в фотодеградации “традиционных” коллоидных квантовых точек, синтезированных из селенида кадмия и селенида свинца [30–32].

Изучение фотодеградации перовскитов важно с точки зрения понимания природы процесса [33] и совершенствования методов синтеза фотостабильных материалов. Помимо этого, с уменьшением эффективных размеров нанокристалла происходит изменение скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации, вероятности Оже-процессов [34], определяющих рекомбинационную динамику зарядов в нанокристаллах. Поэтому эффект фотоиндуцированной деградации может быть использован для непосредственного исследования эволюции фотофизических свойств одиночных нанокристаллов при непрерывном изменении их физических размеров. В частности, большой интерес представляет вопрос об изменении механизмов и свойств мерцания, вызванного уменьшением размера одиночной люминесцирующей наночастицы. Изучению данного вопроса посвящена настоящая работа.

Исследование было проведено с нанокристаллами перовскита CsPbBr<sub>3</sub> с характерными размерами 25–29 нм и пиком люминесценции на длине волны  $\sim 518 \text{ нм}$ . Все операции, относящиеся к синтезу и выделению наночастиц CsPbBr<sub>3</sub>, осуществляли по методике горячего впрыска, описанной в работе [35] в атмосфере аргона с использованием абсолютированных растворителей. Фазовый состав исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА), размеры частиц были определены с помощью растрового просвечивающего электронного микроскопа (РПЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР).

Эксперименты с одиночными нанокристаллами были проведены с использованием уникального люминесцентного микроскопа-спектрометра, позволяющего исследовать сигналы от единичных излучателей в режиме счета одиночных фотонов и проводить эксперименты по оптической двумерной [36] и трехмерной [37] наноскопии. Подробное описание экспериментальной установки и методик может быть

найденно в работах [38, 39]. Возбуждение нанокристаллов производилось на длине волны 400 нм импульсным лазерным источником (вторая гармоника от сигнальной волны параметрического осциллятора Тополь Авеста). Период повторения лазерных импульсов, составляющий 1 мкс, существенно превосходил характерные времена затухания фотолюминесценции нанокристаллов ( $\sim 10$  нс). Люминесцентный сигнал измерялся в режиме коррелированного по времени счета одиночных фотонов с помощью двух детекторов (MicroPhotonDevices, QE  $\sim 50\%$  на 500 нм, DCR  $\sim 10$  Гц) в схеме типа Хэнбери Брауна и Твисса (ХБТ) с временным разрешением  $\sim 165$  пс. Это позволяло исследовать кросс-корреляционную функцию второго порядка  $g^2(t)$  (в частности, антигруппировку люминесценции), люминесцентную динамику (мерцание люминесценции), а также времена жизни флуоресценции; в частности, времена жизни экситонного и биэкситонного состояний.

Для регистрации спектров люминесценции одиночных нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> использовался спектрометр с коррекцией абберации астигматизма Sol Instruments. На рисунке 1 приведены примеры временного поведения спектров люминесценции при непрерывной экспозиции при плотностях мощности возбуждающего излучения 1.125 и 7.5 Вт/см<sup>2</sup>. В обоих примерах 1a, 1b наблюдается сдвиг спектров люминесценции в синюю область (от 518 до 500 и 490 нм, соответственно), что свидетельствует о процессе фотоиндуцированной деградации нанокристаллов. На рисунках 1c, d показаны соответствующие двумерные графики, на которых отображены временные последовательности спектров (вдоль вертикальной оси). Видно, что помимо сдвига спектров во времени, наблюдается мерцание (темные промежутки – горизонтальные полосы на рис. 1c и d) и снижение средней интенсивности люминесценции (интенсивность закодирована цветом). Это, в соответствии с работой [29], может быть объяснено уменьшением эффективных размеров нанокристалла в результате фотоиндуцированной деградации. Также на уменьшение объема нанокристалла, как будет показано ниже, указывает факт появления антигруппировки фотонов в сигнале люминесценции фотодеградирующего нанокристалла.

В основе одного и того же эффекта мерцания могут быть заложены различные механизмы [16, 18, 24], в разной степени проявляющиеся в нанокристаллах [40–42]. Анализ временных зависимостей интенсивности люминесценции (флуоресцентных траекторий) недостаточен для определения преобладающего механизма мерцания. Необходимы дополнительные фи-

зические величины, характеризующие фотодинамику носителей заряда в состояниях с высоким и низким квантовым выходом люминесценции в мерцающей траектории (в ярком и тусклом люминесцентном состоянии). Такими физическими величинами могут быть скорости излучательной рекомбинации экситонного и биэкситонного состояний ( $k_r^x, k_r^{xx}$ ), поскольку их отношение зависит от наличия дополнительного заряда в нанокристалле.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Скорость бимолекулярной рекомбинации определяется произведением числа электронов и дырок, поэтому для нейтрального кристалла соотношение скоростей излучательной рекомбинации биэкситона и экситона  $k_r^{xx}/k_r^x$  будет составлять значение 4. Схематично возможные каналы излучательной рекомбинации для экситона и биэкситона в нанокристалле показаны на рис. 2a, где видно, что число возможных каналов для биэкситона в 4 раза больше, чем для экситона. Это соотношение остается постоянным независимо от наличия или отсутствия дефектного ловушечного состояния. Поэтому переход в тусклое состояние в мерцающей траектории по ловушечному механизму не должен приводить к изменению соотношения  $k_r^{xx}/k_r^x$ . В этом случае меняются только времена жизни люминесценции экситонного  $\tau_{fl}^x$  и биэкситонного  $\tau_{fl}^{xx}$  состояний из-за появления дополнительного канала безызлучательной релаксации.

Если же безызлучательный канал связан с появлением дополнительного заряда, то скорости излучательной рекомбинации “заряженного” экситонного (трионного) и “заряженного” биэкситонного состояний нанокристалла увеличатся по сравнению с нейтральным состоянием:  $k_r^{x*} = 2k_r^x$ ,  $k_r^{xx*} = 6k_r^x$  (звездочкой в верхних индексах отмечено заряженное состояние кристалла). На рисунке 2b схематично показан этот случай с возможными каналами излучательной рекомбинации, поясняющий увеличение скорости. В результате это приводит к изменению соотношения  $k_r^{xx*}/k_r^{x*} \sim 3$  в тусклом состоянии. Необходимо отметить, что в некоторых случаях может быть  $k_r^{xx*} = k_r^{xx} = 4k_r^x$ , как было обнаружено в [43] для квантовых точек CdSe. Однако это должно привести к еще большему отличию соотношения в заряженном и нейтральном состояниях нанокристалла. Поэтому переход в тусклое состояние по зарядовому механизму будет сопровождаться изменением соотношения  $k_r^{xx}/k_r^x$ .

Для определения соотношения скоростей  $k_r^{xx}/k_r^x$  может быть использована связь между величиной  $g^2(0)$  и квантовыми выходами экситонной и биэкситонной люминесценции. В режиме слабой накачки,

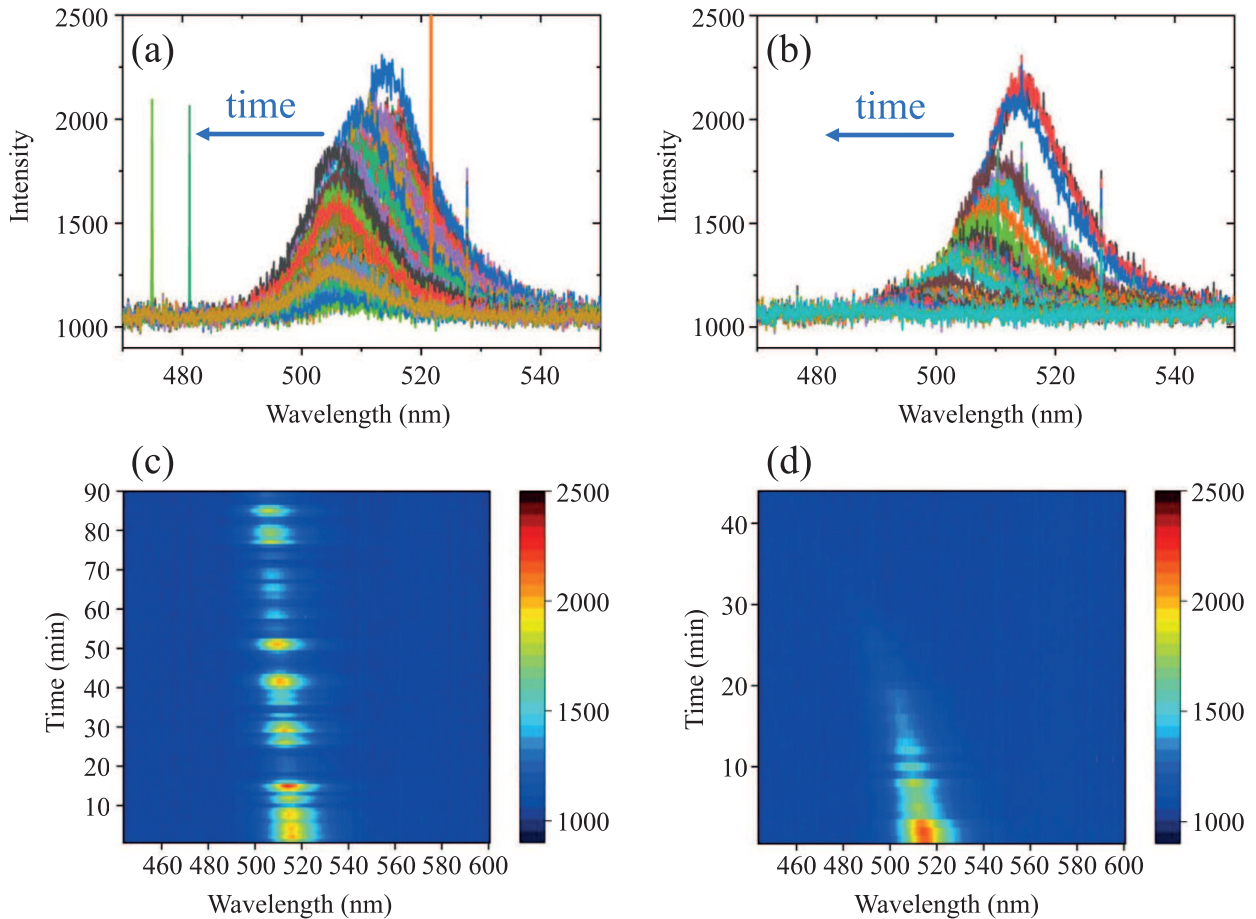


Рис. 1. (Цветной онлайн) Эволюция спектров люминесценции одиночных нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> в процессе фотодеградации. (a), (b) – Примеры спектров, измеренных в разные моменты времени и соответствующие им (c), (d) эволюции спектров в виде двумерных графиков. Время экспозиции для каждого из спектров – 60 с. Плотности мощности возбуждающего излучения 1.125 и 7.5 Вт/см<sup>2</sup> для (a), (c) и (b), (d) соответственно. Провалы интенсивности связаны с мерцанием люминесценции. Резкие (точечные) выбросы интенсивности в спектрах на графиках (a), (b) связаны со случаями регистрации космических частиц ПЗС матрицей спектрометра

когда среднее число рожденных электрон-дырочных пар за единичный лазерный импульс  $\langle N_{e-h} \rangle \ll 1$ , значение  $g^2$ -функции при  $t = 0$  в соответствии с [44] будет определяться следующим выражением:

$$g^2(0) \approx \frac{QY^{xx}}{QY^x} = \frac{k_r^{xx}}{k_r^x} \cdot \frac{\tau_{fl}^{xx}}{\tau_{fl}^x}, \quad (1)$$

где  $QY^x$ ,  $QY^{xx}$  – квантовые выходы экситонной и биэкситонной люминесценции.

Величина  $g^2(0)$  получается непосредственно из анализа экспериментально измеренной кросс-корреляционной функции [39]. Для оценки времен  $\tau_{fl}^x$  и  $\tau_{fl}^{xx}$  использовалась методика анализа коррелированных событий в схеме ХБТ [45], позволяющая разделить вклады экситонной и биэкситонной составляющей. Принцип метода схематично показан на рис. 2с: в эксперименте анализируются только

случаи регистрации двух фотонов в схеме ХБТ за один период повторения лазера. При условии слабой накачки  $\langle N_{e-h} \rangle \ll 1$  такие случаи соответствуют преимущественно ситуации возбуждения двух электрон-дырочных пар в нанокристалле и их излучательной рекомбинации. Тогда в такой выборке распределение относительных времен для первого из пары фотонов соответствует затуханию биэкситонной люминесценции, а второго фотона – экситонной составляющей люминесценции. Необходимо подчеркнуть, что данный метод чувствителен к темновым шумам детекторов одиночных фотонов и наличию скоррелированных ложных срабатываний (*afterpulsing*). В нашем эксперименте оба эти фактора не играли сколько-нибудь заметной роли.

Описанная методика была применена к анализу флуоресцентного сигнала одиночных на-

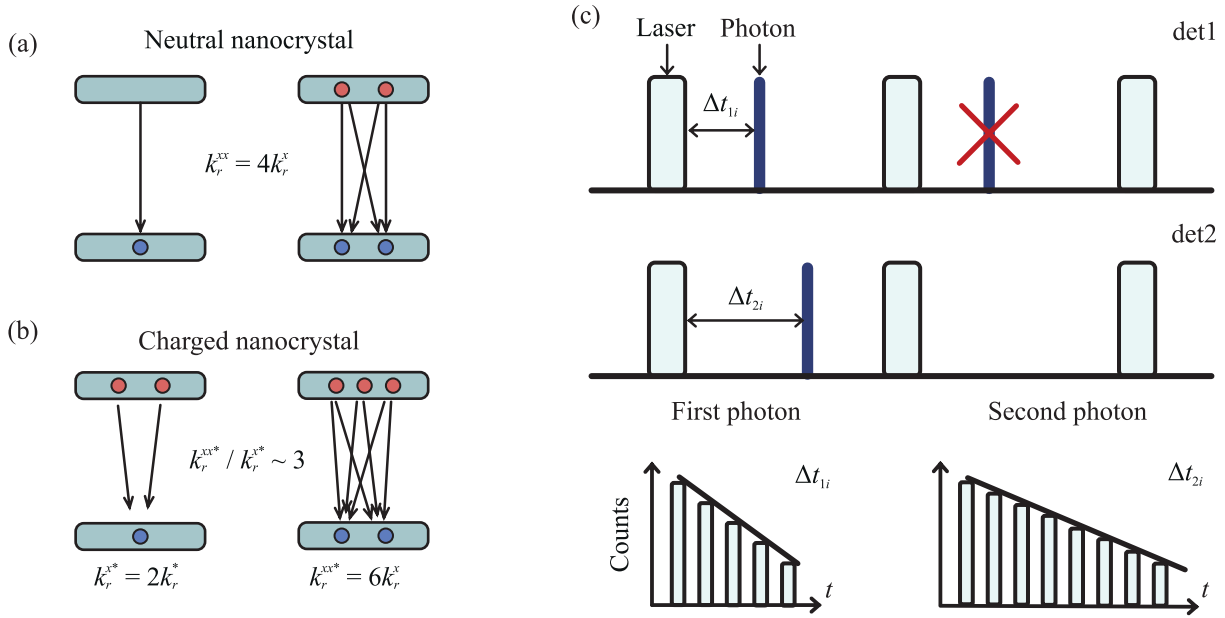


Рис. 2. (Цветной онлайн) Иллюстрация к методу исследования механизма мерцания. Комбинаторика возможных путей излучательной рекомбинации для экситона и биэкситона в нейтральном (а) и заряженном (б) состоянии нанокристалла. (с) – Схема, иллюстрирующая принцип получения кривых затухания экситонной и биэкситонной составляющих сигнала люминесценции из анализа случаев регистрации совпадений в схеме Хэнбери Брауна и Твисса [45]. Распределение относительных времен регистрации первого фотона из пары  $\Delta t_{1i}$  соответствует кинетике затухания биэкситона, а второго фотона  $\Delta t_{2i}$  – кинетике затухания люминесценции экситона

нокристаллов перовскита CsPbBr<sub>3</sub>. Анализ значения кросс-корреляционной функции, а также времен жизни экситона и биэкситона производился по выборкам фотонов, соответствующих состояниям с разным квантовым выходом люминесценции по аналогии с методом, описанным в работе [39]. Это позволило получить соотношения скоростей  $k_r^{xx} / k_r^x$  для различных состояний излучателя в процессе мерцания (яркого, тусклого) и для различных моментов времени процесса фотоиндуцированной деградации.

Фрагмент временной зависимости сигнала мерцающей люминесценции, соответствующий началу измерения (когда фотоиндуцированной деградацией можно пренебречь,  $\lambda_{lum} = 518$  нм), показан на рис. 3а. Плотность мощности возбуждающего излучения  $\sim 1$  Вт/см<sup>2</sup>, среднее число фотовозбужденных электрон-дырочных пар за один лазерный импульс  $\langle N_{e-h} \rangle \sim 0.2$ . Значение кросс-корреляционной функции  $g^2(0)$  для представленного отрезка (рис. 3б) демонстрирует отсутствие эффекта антигруппировки. Вместо этого наблюдается небольшая группировка фотонов  $g^2(0) \sim 1.1$ , связанная с тем, что квантовый выход биэкситонной люминесценции превышает квантовый выход экситонной люминесценции

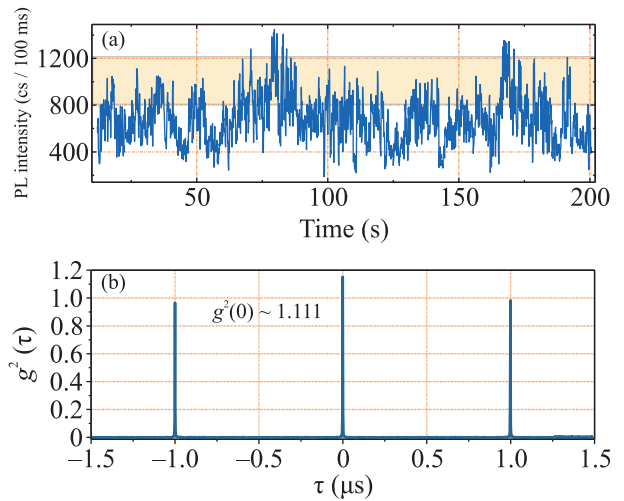


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Фрагмент мерцающей флуоресцентной траектории, соответствующий началу измерения, когда фотоиндуцированной деградацией можно пренебречь,  $\lambda_{lum} = 518$  нм. (б) – Кросс-корреляционная функция 2-го порядка  $g^2(t)$  и значение  $g^2(0)$ , соответствующие яркому уровню данной траектории (выделен желтым прямоугольником)

( $QY^{xx} > QY^x$ ). Это связано с бимолекулярным характером излучательной рекомбинации и возможно в том случае, если вклад Оже-процессов  $k_A^{xx}$  в

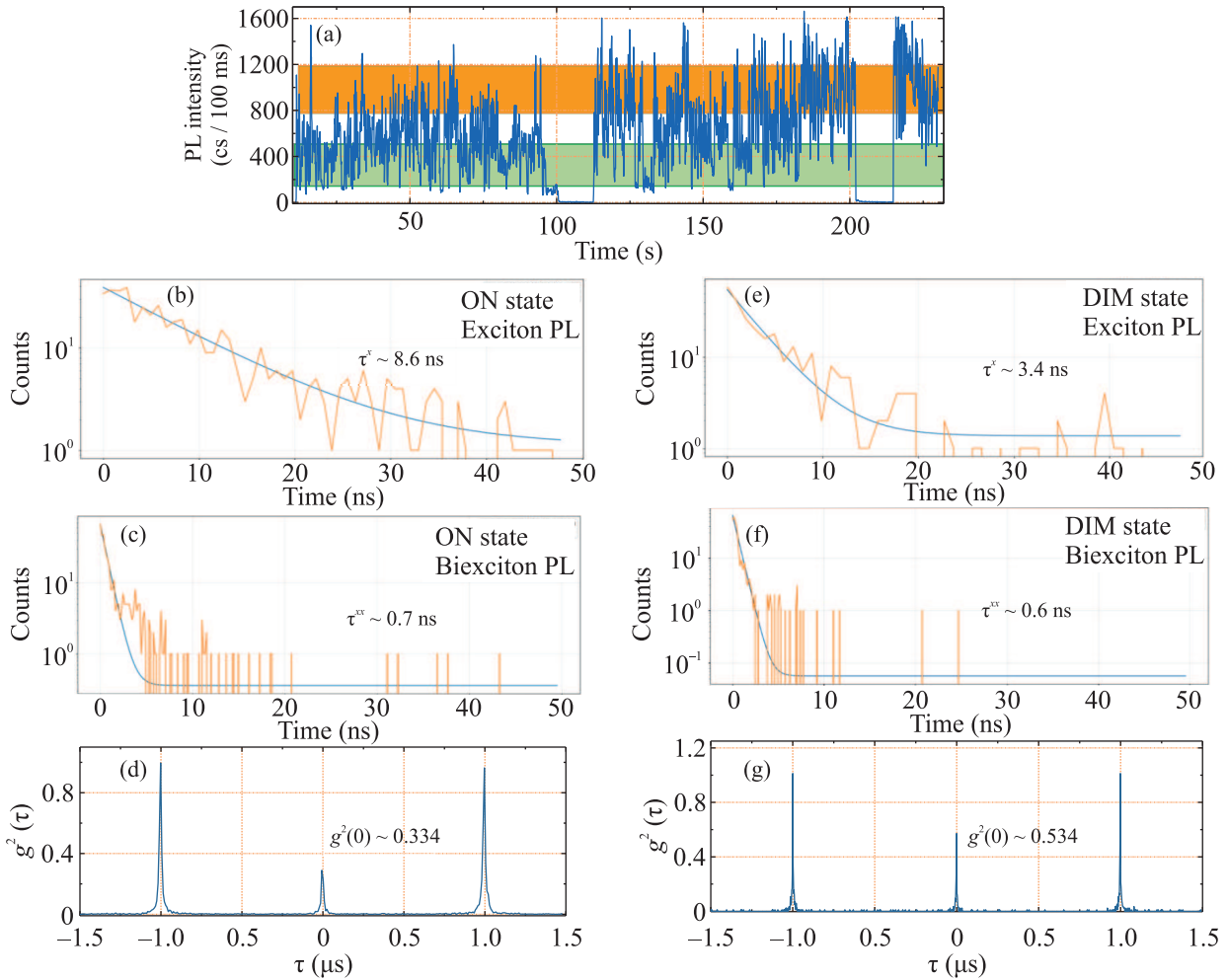


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Фрагмент флуоресцентной траектории одиночного нанокристалла CsPbBr<sub>3</sub> из конца 2-часового измерения, соответствующий фотодеградировавшему состоянию нанокристалла ( $\lambda_{lum} \sim 500$  нм). Цветными прямоугольниками выделены анализируемые интервалы интенсивности: желтым – от 900 до 1300 отсчетов/100 мс – яркое состояние (ON state), зеленым – от 50 до 500 отсчетов/100 мс – тусклое состояние (DIM state). Провалы уровня интенсивности до нуля соответствуют моментам измерения спектров. (b), (e) – Кривые затухания люминесценции и значения времен жизни экситонного состояния для яркого и тусклого уровней соответственно. (c), (f) – Кривые затухания биэкситонной люминесценции и значения времен жизни биэкситонного состояния для яркого и тусклого уровней соответственно. (d), (g) – Кросс-корреляционные функции  $g^2(t)$  и значения  $g^2(0)$  для яркого и тусклого уровней интенсивности люминесценции

безызлучательную составляющую  $k_{nr}^{xx} + k_A^{xx}$  рекомбинации биэкситона пренебрежимо мал. Действительно:  $QY^{xx} = \frac{k_r^{xx}}{k_r^{xx} + k_{nr}^{xx} + k_A^{xx}} \approx \frac{k_r^{xx}}{k_r^{xx} + k_{nr}^{xx}} = \frac{4k_r^{xx}}{4k_r^{xx} + 2k_{nr}^{xx}} > \frac{k_r^{xx}}{k_r^{xx} + k_{nr}^{xx}} = QY^x$ , где  $k_{nr}^{xx}$  – скорость безызлучательных процессов рекомбинации за исключением Оже. Но тогда и для трионного состояния безызлучательная Оже-рекомбинация не будет играть существенной роли, поскольку  $k_A^{xx} > 2k_A^{x*}$ , где  $k_A^{x*}$  – скорость Оже-ионизации для трехчастичного состояния (триона) в нанокристалле. Следовательно, в данном случае Оже-рекомбинация не может давать

заметного вклада в тушение экситонной люминесценции в заряженном состоянии нанокристалла. И поэтому зарядовый механизм не может приводить к эффекту мерцания люминесценции на рассматриваемом участке траектории. Необходимо также отметить, что анализ соотношения скоростей  $k_r^{xx}/k_r^x$  для яркого уровня и тусклого в данном случае дает значение, близкое к 4. Однако вывод не поменялся бы и при значении 3 для обоих состояний одновременно. Это лишь говорило бы о том, что и яркое, и тусклое состояние экситонной лю-

минесценции кристалла в данном случае являются заряженными, но это не приводит к уменьшению квантового выхода и не является причиной мерцания.

Участок мерцающей люминесцентной траектории из конца двухчасового измерения того же нанокристалла показан на рис. 4а. Появление антигруппировки фотонов (рис. 4d, g) свидетельствует об уменьшении квантового выхода биэкситонной люминесценции по отношению к экситонной  $\frac{QY^{xx}}{QY^x} < 1$ , что связано с ростом скорости безызлучательной Оже-ионизации  $k_A^{xx}$  для биэкситонного состояния. Поскольку вероятность Оже-ионизации для состояния с фиксированным числом электрон-дырочных пар зависит от объема ( $k_A^{xx} \sim 1/V$  [46]), то можно сделать вывод об уменьшении эффективного размера кристалла в результате процесса фотодеградации. Этот вывод согласуется с предположением о связи сдвига пика люминесценции в коротковолновую область спектра с уменьшением размера нанокристалла (посредством квантового размерного эффекта). Это дает нам возможность сделать оценку эффективного размера фотодеградировавшего нанокристалла ( $\lambda_{lum} \sim 500$  нм):  $l \sim 7.5$  нм [46].

Анализ времен жизни для данного участка люминесцентной траектории был проведен в соответствии с процедурой, описанной ранее. Для яркого (ON) уровня значения времен жизни биэкситона и экситона составили, соответственно,  $\tau_{fl}^{xx} = 0.7$  нс и  $\tau_{fl}^x = 8.6$  нс (соответствующие кривые затухания показаны на рис. 4с, b). Значение кросс-корреляционной функции  $g^2(0) = 0.334$  (рис. 4d). Полученное соотношение скоростей биэкситонной и экситонной рекомбинации для данного уровня интенсивности  $k_r^{xx}/k_r^x = 4.1$ , что соответствует люминесценции незаряженного кристалла. Анализ нижнего (тусклого, DIM) уровня интенсивности показал  $\tau_{fl}^{xx} = 0.6$  нс (рис. 4f),  $\tau_{fl}^x = 3.4$  нс (рис. 4е),  $g^2(0) = 0.534$  (рис. 4g), что дает  $k_r^{xx}/k_r^x \sim 3.026$ . Изменение соотношения излучательных скоростей в тусклом состоянии связано с возникновением заряженных экситона и биэкситона, что свидетельствует о преимущественном зарядовом механизме мерцания в данном случае. Таким образом, уменьшение эффективных размеров нанокристалла в процессе фотодеградации, сопровождаемое изменением спектральных характеристик, приводит к возрастанию роли Оже-процессов, а, следовательно, к возможности проявления зарядового механизма мерцания люминесценции, помимо ловушечного.

В данной работе был рассмотрен вопрос об эволюции механизмов мерцания люминесценции одиночных кристаллов перовскита CsPbBr<sub>3</sub> при изменении

их размеров в процессе фотоиндуцированной деградации. Исследование проводилось методами люминесцентной микроскопии и коррелированного по времени счета одиночных фотонов, совмещенных с параллельной регистрацией эволюции спектров люминесценции НК.

Для определения механизмов мерцания люминесценции одиночного нанокристалла использовался метод, основанный на оценке соотношения скоростей излучательной рекомбинации биэкситона и экситона  $k_r^{xx}/k_r^x$ . Для этого использовались экспериментально измеряемые значения времен жизни экситонных ( $\tau_{fl}^x$ ) и биэкситонных ( $\tau_{fl}^{xx}$ ) состояний для яркого и тусклого состояний мерцания люминесценции, а также значения кросс-корреляционных функций 2-ого порядка  $g^2(0)$ . Появление эффекта антигруппировки фотонов для фотодеградировавшего одиночного нанокристалла свидетельствует об уменьшении его размеров, что согласуется с предположением о связи сдвига пика люминесценции в коротковолновую область спектра с уменьшением размера нанокристалла (посредством квантового размерного эффекта). Показано, что в процессе фотодеградации нанокристалла наблюдается переход от единственного ловушечного механизма мерцания к зарядовому, что связано с возрастанием роли Оже-процессов при уменьшении размеров нанокристалла.

Работа поддержана в рамках темы Государственного задания ФГБУН Института спектроскопии РАН (FFUU-2022-0003). Авторы входят в состав Ведущей научной школы РФ (грант Президента РФ НШ-776.2022.1.2). Работа по синтезу перовскитных наночастиц выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда # 23-19-00884.

1. J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, and L. Manna, *Chem. Rev.* **119**(5), 3296 (2019).
2. A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **119**(5), 3036 (2019).
3. J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, and H. Zeng, *Adv. Mater.* **27**(44), 7162 (2015).
4. О. И. Пацинко, А. А. Романенко, В. В. Крюков, Л. Л. Троцок, О. С. Кулакович, С. В. Гапоненко, *Журнал прикладной спектроскопии* **90**(1), 61 (2023).
5. S. Ullah, J. Wang, P. Yang, L. Liu, Sh.-E. Yang, T. Xia, H. Guo, and Yo. Chen, *Materials Advances* **2**(2), 646 (2021).
6. J. Song, L. Xu, J. Li, J. Xue, Y. Dong, X. Li, and H. Zeng, *Adv. Mater.* **28**(24), 4861 (2016).
7. К. С. Секербаев, Г. К. Мусабек, Н. С. Покрышкин, В. Г. Якунин, Е. Т. Таурбаев, Е. Шабдан, Ж. Н. Утегулов, В. С. Чирвоный, В. Ю. Тимошенко, *Письма в ЖЭТФ* **114**(7–8), 515 (2021).

8. S. Yakunin, L. Protesescu, F. Krieg, M. I. Bodnarchuk, G. Nedelcu, M. Humer, G. De Luca, M. Fiebig, W. Heiss, and M. V. Kovalenko, *Nat. Commun.* **6**(1), 8056 (2015).
9. G. Yuan, C. Ritchie, M. Ritter, S. Murphy, D. E. Gómez, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **122**(25), 13407 (2017).
10. Z. Wang, Z. Zhang, L. Xie, S. Wang, Ch. Yang, Ch. Fang, and F. Hao, *Adv. Opt. Mater.* **10**(3), 2101822 (2021).
11. R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, and W. E. Moerner, *Nature* **388**(6640), 355 (1997).
12. D. A. V. Bout, W.-T. Yip, D. H. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, and P. F. Barbara, *Science* **277**, 1074 (1997).
13. M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996).
14. Y. Tian, A. Merdasa, M. Peter, M. Abdellah, K. Zheng, C. S. Ponseca, T. Pullerits, A. Yartsev, V. Sundstrom, and I. G. Scheblykin, *Nano Lett.* **15**, 1603 (2015).
15. A. Halder, N. Pathoor, A. G. Chowdhury, and S. K. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **122**(27), 15133 (2018).
16. A. L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997).
17. P. A. Frantsuzov and R. A. Marcus, *Phys. Rev. B* **72**, 155321 (2005).
18. P. A. Frantsuzov, S. Volkan-Kacso, and B. Janko, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 207402 (2009).
19. I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, Oxford University Press, Oxford (2012).
20. Д. С. Гец, Е. Ю. Тигунцева, А. С. Берестенников, Т. Г. Ляшенко, А. П. Пушкарев, С. В. Макаров, А. А. Захидов, *Письма в ЖЭТФ* **107**(12), 768 (2018).
21. M. Gerhard, B. Louis, R. Camacho, A. Merdasa, J. Li, A. Kiligaridis, A. Dobrovolsky, J. Hofkens, I. G. Scheblykin, *Nat. Commun.* **10**, 1698 (2019).
22. R. Chen, J. Li, A. Dobrovolsky, S. Gonzalez-Carrero, M. Gerhard, M. E. Messing, V. Chirvony, J. Pérez-Prieto, and I. G. Scheblykin, *Adv. Opt. Mater.* **8**(4), 1901642 (2020).
23. A. Merdasa, Y. Tian, R. Camacho, A. Dobrovolsky, E. Debroye, E. L. Unger, J. Hofkens, V. Sundström, and I. G. Scheblykin, *ACS Nano* **11**, 5391 (2017).
24. E. A. Podshvaylov, M. A. Kniazeva, A. O. Tarasevich, I. Y. Eremchev, A. V. Naumov, and P. A. Frantsuzov, *J. Mater. Chem. C* **11**(25), 8570 (2023).
25. A. Merdasa, M. Bag, Yu. Tian, E. Källman, A. Dobrovolsky, and I. Scheblykin, *J. Phys. Chem. C* **120**(19), 10711 (2016).
26. Y.-S. Park, S. Guo, N. S. Makarov, and V. I. Klimov, *ACS Nano* **9**(10), 10386 (2015).
27. B.-W. Hsu, Y.-T. Chuang, C.-Y. Cheng, C.-Y. Chen, Y.-J. Chen, A. Brumberg, L. Yang, Y.-Sh. Huang, R. D. Schaller, L.-J. Chen, Ch.-S. Chuu, and H.-W. Lin, *ACS Nano* **15**(7), 11358 (2021).
28. H. Zhang, X. Fu, Y. Tang, H. Wang, C. Zhang, W. W. Yu, X. Wang, Y. Zhang, and M. Xiao, *Nature Commun.* **10**(1), 1088 (2019).
29. Y. A. Darmawan, M. Yamauchi, and S. Masuo, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**(34), 18770 (2020).
30. D. A. Hines, M. A. Becker, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **116**, 13452 (2012).
31. W. G. J. H. M. van Sark and P. L. T. M. Frederix, *J. Phys. Chem.* **105**, 8281 (2001).
32. M. Sykora, A. Y. Kuposov, J. A. McGuire, R. K. Schulze, O. Tretiak, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *ACS Nano* **4**, 2021 (2010).
33. E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, I. Uriarte, E. J. Cocinero, and Ya. Qi, *ACS Appl. Mater Interfaces* **11**(13), 12586 (2019).
34. P. Huang, S. Sun, H. Lei, Y. Zhang, H. Qin and H. Zhong, *eLight* **3**(10), 3728 (2023).
35. L. Protesescu, S. Yakunin, M. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, Ch. H. Hendon, R. Yang, A. Walsh, and M. Kovalenko, *Nano Lett.* **15**(6), 3692 (2015).
36. И. Ю. Еремчев, Н. А. Лозинг, А. А. Баев, А. О. Тарасевич, М. Г. Гладуш, А. А. Роженцов, А. В. Наумов, *Письма в ЖЭТФ* **108**(1), 26 (2018).
37. I. Yu. Eremchev, D. V. Prokopova, N. N. Losevskii, I. T. Mynzhasarov, S. P. Kotova, and A. V. Naumov, *Phys.-Uspekhi* **65**, 617 (2022).
38. И. Ю. Еремчев, М. Ю. Еремчев, А. В. Наумов, *Успехи физических наук* **189**, 312 (2019).
39. I. Yu. Eremchev, A. O. Tarasevich, M. A. Kniazeva, J. Li, A. V. Naumov, and I. G. Scheblykin, *Nano Lett.* **23**(6), 2087 (2023).
40. Y. S. Park, J. Lim, N. S. Makarov, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **17**(9), 5607 (2017).
41. I. S. Osad'ko, I. Yu. Eremchev, and A. V. Naumov, *J. Phys. Chem.* **119**, 22646 (2015).
42. G. Yuan, D. E. Gomez, N. Kirkwood, K. Boldt, and P. Mulvaney, *ACS Nano* **12**, 3397 (2018).
43. K. E. Shulenberger, S. C. C't Wallant, M. D. Klein, A. R. McIsaac, T. Goldzak, D. B. Berkinsky, H. Utzat, U. Barotov, T. V. Voorhis, and M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **21**(18), 7457 (2021).
44. J. Zhao, O. Chen, D. B. Strasfeld, and M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **12**(9), 4477 (2012).
45. N. S. Makarov, S. Guo, O. Isaienko, W. Liu, I. Robel, and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **16**(4), 2349 (2016).
46. Y. Li, T. Ding, X. Luo, Z. Chen, X. Liu, X. Lu, and K. Wu, *Nano Research* **12**(3), 619 (2019).