

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ^{133}Cs В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{CsPbBr}_3+\text{Bi}$

А. Н. Гавриленко ^{1*}, О. И. Гнездилов ², А. В. Емелин ³, А. В. Шурухина ³,
Е. В. Шмидт ¹, А. Ф. Иванов ¹, В. Л. Матухин ¹

УДК 539.143.43

¹ Казанский государственный энергетический университет,
Казань, Россия; e-mail: ang_2000@mail.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 3 марта 2023)

Методом ^{133}Cs ЯМР изучены структурные характеристики и свойства перовскитов на атомном уровне. Исследованы образцы перовскитов $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$, легированные висмутом концентраций 0.0059, 0.0072, 0.0120. Отмечена важность качества материалов при использовании в оптике и фотонике. Показана высокая чувствительность метода ^{133}Cs ЯМР при изучении данных концентраций висмута, влияющих на стабильность перовскитов и их динамические параметры.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, перовскиты, чувствительность метода, преобразование солнечной энергии, полупроводниковые материалы.

The ^{133}Cs NMR method was applied to study the structural characteristics and properties of perovskites at the atomic level in this work. $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ perovskites doped with bismuth at concentrations of 0.0059, 0.0072, 0.0120 were used as the studied samples. For applications in optics and photonics, the importance of high quality of materials was noted. The ^{133}Cs NMR method showed a significant sensitivity for studying the manifestations of these concentrations of bismuth, which affect the stability of perovskites and their dynamic parameters.

Keywords: nuclear magnetic resonance, perovskites, method sensitivity, solar energy conversion, semiconductor materials.

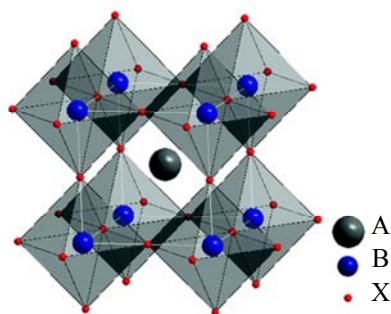
Введение. Фотовольтаика, или прямое преобразование солнечной энергии в электрическую, — один из наиболее перспективных возобновляемых источников энергии. Развитие солнечной энергетики остается в XXI в. основным среди всех альтернативных источников. Новым и привлекательным классом солнечных элементов, которые в настоящее время активно изучаются, являются галогенидно-перовскитные солнечные элементы с эффективностью преобразования солнечной энергии >20 % [1]. Особое внимание при исследовании галогенидных перовскитов уделяется галогенидным перовскитам свинца (LHPs), таким как CsPbX_3 , из-за их желательных оптических свойств и лучшей экологической стабильности по сравнению с гибридными органо-неорганическими галогенидными перовскитами [2, 3]. Благодаря электрическим и оптическим свойствам — перестраиваемой ширине запрещенной зоны во всей видимой области, высоким коэффициентам оптического поглощения, длительному сроку службы носителей, высокой подвижности электронов и дырок и устойчивости к дефектам — материалы CsPbX_3 могут быть использованы в светоизлучающих диодах [4], фотоприемниках [5], устройствах памяти [6], датчиках излучения [7] и др. Поэтому дальнейшее улучшение функциональных свойств является основной целью как фундаментальных, так и прикладных исследований мате-

SOLID-STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE ^{133}Cs IN $\text{CsPbBr}_3+\text{Bi}$ SEMICONDUCTOR PEROVSKITES

A. N. Gavrilenko ^{1*}, O. I. Gnezdilov ², A. V. Emeline ³, A. V. Shurukhina ³, E. V. Schmidt ¹,
A. F. Ivanov ¹, V. L. Matukhin ¹ (¹ Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia; ² Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia; ³ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; e-mail: ang_2000@mail.ru)

риалов CsPbX_3 . Классический метод модифицирования электронных и оптических свойств полупроводниковых материалов — их гетеровалентное легирование, которое также легко применимо к перовскитам CsPbX_3 [8]. Обнаружено, что легирующая добавка Bi замещает атомы Pb стабильными и контролируруемыми способами благодаря близким ионным радиусам Pb^{2+} и Bi^{3+} (1.19 и 1.03 Å) [9, 10]. При этом легирование висмутом может повысить эффективность солнечных элементов за счет увеличения поглощения видимого света [11], а также позволяет точно контролировать передачу заряда на границе раздела между LHPs и другими материалами путем настройки выравнивания энергетического уровня [12]. Несмотря на широкий интерес к легированию висмутом, понимание влияния легирования на физические свойства LHPs остается неполным, что может препятствовать оптимизации условий легирования в различных приложениях.

Кристаллы перовскита — материалы с кристаллической структурой, описываемой формулой ABX_3 , где A и B — катионы, X — анион. Атомы Cs в CsPbBr_3 занимают один набор структурных положений с m -симметрией. Ближайшее окружение вокруг атомов Cs состоит из восьми атомов Pb , расположенных в положениях B (A — Cs):



Одним из способов изображения этой структуры является более крупный катион A , окруженный 12 анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа B окружены шестью анионами в октаэдрической координации, при этом анионы X окружены двумя катионами типа B и четырьмя катионами типа A . Вероятность образования структуры перовскита определяется соотношением ионных радиусов исходных атомов. Для оценки этой вероятности вычислим коэффициент допуска Гольдшмита t и октаэдрический коэффициент μ :

$$t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2}(R_B + R_X)], \mu = R_B / R_X, \quad (1)$$

где R_A , R_B , R_X — ионные радиусы атомов A , B , X . Для структуры перовскита эти коэффициенты должны находиться в пределах $0.825 < t < 1.059$ и $0.414 < \mu < 0.732$ [13].

Основными строительными блоками неорганических перовскитных каркасов являются $[\text{PbX}_6/2]$ -октаэдры, соединенные вершинами вдоль трех ортогональных пространственных измерений. Именно электронные состояния галогенида и свинца формируют валентную зону и зону проводимости. Таким образом, контролируемое легирование в положении Pb в октаэдрах может влиять на такие фундаментальные свойства, как положение уровня Ферми, тип проводимости, время жизни и подвижность носителей заряда, что обеспечивает существенное преимущество для оптоэлектронных устройств с переносом электронов [14—16]. Продемонстрировано [17, 18], что гетеровалентное легирование ионами Bi^{3+} приводит к смещению уровня Ферми в зону проводимости, сильному поглощению на длинах волн, превышающих длину волны, соответствующую энергии запрещенной зоны, и изменению проводимости на n -тип.

При изучении свойств полупроводниковых материалов на атомном уровне используется большой набор радиоспектроскопических методов, в том числе электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [19, 20].

Химические сдвиги ядер, анизотропии химического экранирования, параметры квадрупольных тензоров и взаимосвязь этих характеристик с окружением ядра в различных соединениях изучены с помощью ЯМР ^{133}Cs [21—25]. С помощью методов ЯМР можно получить полезную информацию как для характеристики материалов, так и для выяснения межмолекулярных взаимодействий, а также информацию о свойствах соединений, которые влияют на стабильность перовскитов и их динамические параметры [26, 27].

Цель данной работы — изучение поликристаллов перовскита $\text{CsPbBr}_3 + \text{Bi}$ методом твердофазного ЯМР ^{133}Cs .

Эксперимент. Для изучения эффекта легирования висмутом в положении свинца в перовските CsPbBr_3 методом “мокрой” химии синтезированы три образца $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($x = 0.0059, 0.0072, 0.0120$) и чистый образец CsPbBr_3 . Перед синтезом для выбранных образцов рассчитан коэффициент допуска t по формуле (1) для оценки возможности формирования кристаллической структуры перовскита. Полученные значения находились в требуемых пределах. Рассчитанные и взвешенные массы исходных компонентов (CsBr , PbBr_2 , BiBr_3) растворяли в бромистоводородной кислоте. Полное растворение солей происходило при температуре 160°C , затем полученные растворы выпаривали до получения сухого порошка. Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD). Рентгенофазовый анализ проводили в ресурсном центре методов рентгеноструктурных исследований Санкт-Петербургского государственного университета на рентгеновском дифрактометре Bruker Discover D8.

ЯМР-эксперименты проведены на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III WB 400 ($B = 9.4$ Тл), оснащенный 4-мм зондом с двойным резонансом с возможностью вращения под магическим углом (MAS). Спектры ЯМР MAS получены на образцах с ядрами ^{133}Cs , имеющих естественную распространённость, с использованием *operpulseq*-эксперимента с импульсом $\pi/8$ длительностью 2.5 мкс, задержкой перед следующим циклом 1 с и частотой вращения 9 кГц. CsNO_3 в D_2O использован в качестве базового соединения для измерения химического сдвига. Количество накоплений 2048. Спектры ЯМР на ядрах ^{133}Cs без вращения получены с помощью *solidecho*-эксперимента.

Результаты и их обсуждение. Цезий-133 (^{133}Cs) является идеальным ядром для исследования методом твердотельного ЯМР, поскольку на 100 % присутствует в природе, имеет относительно небольшой квадрупольный момент $Q = -0.00343 \cdot 10^{-28}$ м², обладает квантовым числом ядерного спина $I = 7/2$ и демонстрирует заметный диапазон химических сдвигов ~ 600 ppm. ЯМР ^{133}Cs очень чувствителен к локальной среде Cs и способен обнаруживать тонкие различия в локальной связи Cs, не разрешенные при исследовании дифракции. Имеется множество применений твердотельного ЯМР ^{133}Cs для широкого спектра химических соединений [27—30]. Экспериментальные подробности, связанные с процедурой синтеза легированных висмутом образцов CsPbBr_3 , и данные рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения приведены в [31].

Представим кратко теорию и важные параметры [32]: изотропный химический сдвиг (δ_{iso}), анизотропную информацию химического сдвига в виде интервала ($\Delta\delta$) и асимметрию химического сдвига η_δ , а также константы ядерной квадрупольной связи (C_Q) и ее параметра асимметрии (η_Q). В соответствии с общепринятой конвенцией Хаберлена:

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}), \Delta\delta = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}, \eta_\delta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\Delta\delta}, 0 \leq \eta_\delta \leq 1. \quad (2)$$

В этом случае собственные значения химического сдвига $\{\delta_{xx}, \delta_{yy}, \delta_{zz}\}$ упорядочены:

$$|\delta_{yy} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{xx} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}|. \quad (3)$$

Собственные значения тензора градиента электрического поля (EFG) $\{V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}\}$ упорядочены в соответствии с соотношением $V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$. Квадрупольная постоянная C_Q и параметр асимметрии η_Q связаны с собственными значениями тензора EFG:

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}, \eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}, \quad (4)$$

где e — элементарный заряд; h — постоянная Планка. Ориентация тензора EFG относительно системы главных осей тензора экранирования описывается углами Эйлера $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ в рамках соглашения Роуза.

Изотоп ^{133}Cs обладает относительно небольшим квадрупольным моментом и низким гироманнитным отношением. Зарегистрированы спектры ЯМР ^{133}Cs MAS всех четырех образцов при соответствующих развертках поля. Спектр ЯМР ^{133}Cs MAS при комнатной температуре и его химические сдвиги показаны на рис. 1.

Атомы Cs занимают один набор структурных положений CsPbBr_3 с m -симметрией, а ближайшее окружение вокруг атомов Cs состоит из восьми атомов Pb, расположенных в положениях В. В этом случае спектр ЯМР ^{133}Cs MAS полностью соответствует такой структуре [29] и имеет химический сдвиг $\delta(^{133}\text{Cs}) \approx 117.17$ ppm с шириной 203 Гц (рис. 1, а). Набор сателлитных линий в спектре ЯМР ^{133}Cs MAS, соответствует некубической симметрии кристаллографических положений атомов Cs [29]. Параметры спектров ЯМР ^{133}Cs MAS легированных висмутом соединений CsPbBr_3 рассчитаны с ис-

пользованием программ Top Spin 3.1 и QUEST [33, 34]. Результаты моделирования представлены в табл. 1. Оценка постоянной квадрупольной связи C_Q дает значения в диапазоне 194—202 кГц, параметр асимметрии $\eta_Q = 0.011$. Наилучшее перекрытие в этих моделях близко к 89 % для каждого спектра. На рис. 2 показаны смоделированный спектр и экспериментальный спектр ЯМР ^{133}Cs MAS (нелегированный образец CsPbBr_3 , химический сдвиг $\delta_{\text{iso}} = 117.170$ ppm, $\eta_Q = 0.011$, $C_Q = 195$ кГц, лоренцево уширение 202.96 Гц, частота вращения 9 кГц). Полученные параметры спектра ЯМР ^{133}Cs MAS практически соответствуют литературным данным. Для спектров ЯМР ^{133}Cs MAS легированных образцов $\text{CsPbBr}_3+\text{Bi}$ при 9.4 Тл также присутствует набор сателлитных линий, однако пики резонансных линий для центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) в легированных образцах слегка смещены вниз и занимают диапазон 117.17—116.6 ppm (рис. 1, б). Отметим, что узкие резонансные линии также сохраняются в спектре легированных образцов. Таким образом, результаты изучения спектров ЯМР ^{133}Cs MAS системы $\text{CsPbBr}_3+\text{Bi}$ свидетельствуют об эффективности процесса легирования висмутом и указывают на регулярное включение атомов висмута в кристаллическую решетку соединения CsPbBr_3 .

Анизотропия химического сдвига $\Delta\delta$ оценена по измеренным статическим спектрам ЯМР ^{133}Cs (рис. 3). Согласно результатам обработки четырех спектров, получено: $\Delta\delta = 56.6 \pm 0.3$ ppm. Модель статического спектра построена на основе сделанных нами оценок анизотропии (параметры модели на рис. 3) и параметров, ранее определенных по результатам наших экспериментов ЯМР ^{133}Cs MAS для образца без примеси Bi (табл. 1).

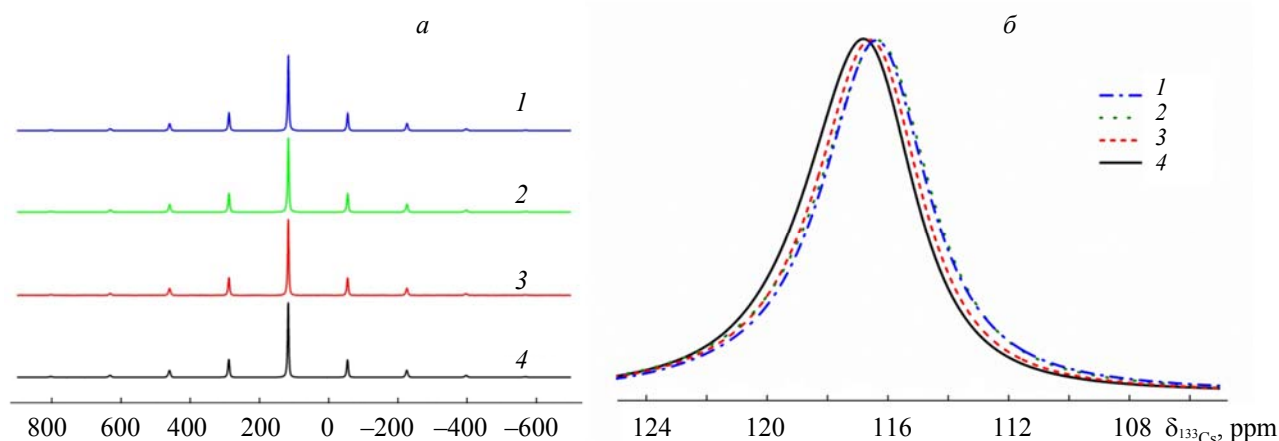


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{133}Cs MAS (а) для $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ с концентрацией висмута $x = 0.0120$ (1), 0.0072 (2), 0.0059 (3), 0.0000 (4) при 9.4 Тл с частотой вращения 9 кГц и их химические сдвиги (б)

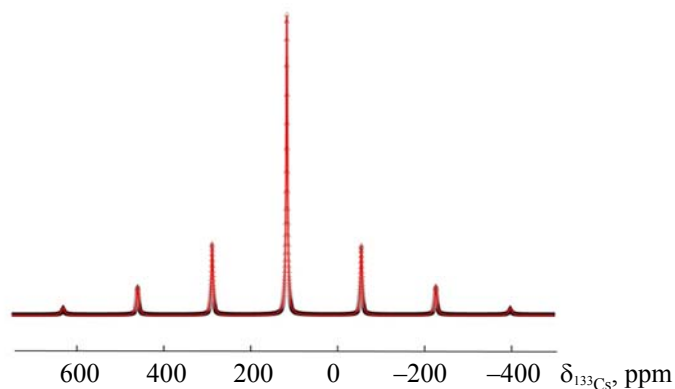


Рис. 2. Экспериментальный (точки) и смоделированный (линия) спектры ЯМР ^{133}Cs MAS для CsPbBr_3 при 9.4 Тл с частотой вращения 9 кГц; параметры моделирования для нелегированного образца приведены в табл. 1

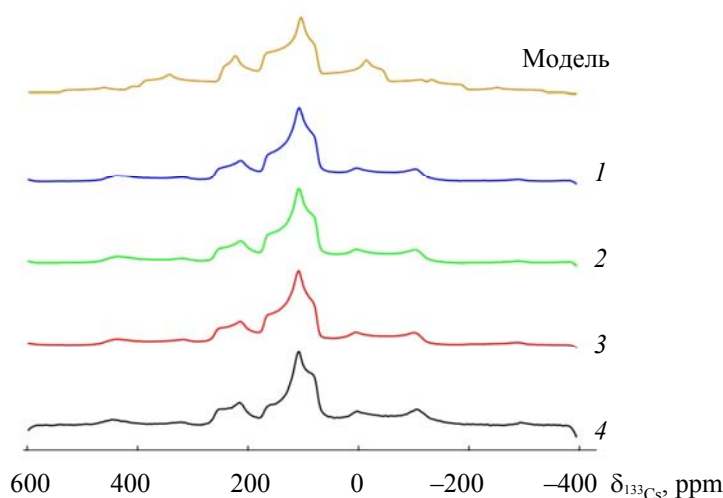


Рис. 3. Статические спектры ЯМР ^{133}Cs $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ при 9.4 Тл: $x = 0.0120$ (1), 0.0072 (2), 0.0059 (3), 0.0000 (4); параметры модели: $C_Q = 195$ кГц, $\eta_Q = 0.01$, $\delta_{\text{iso}} = 117$ ppm, $\Delta\delta = 57$ ppm, $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 30^\circ$, $\gamma = 0^\circ$

Т а б л и ц а 1. Параметры спектров ЯМР ^{133}Cs MAS легированных висмутом соединений CsPbBr_3

Концентрация Bi, %	Химический сдвиг δ_{iso} , ppm	η_Q	C_Q , кГц	Лоренцево уширение, Гц
0.00	117.170	0.011	195	202.96
0.59	116.941	0.012	195	205.54
0.72	116.665	0.010	202	215.30
1.20	116.660	0.010	194	206.60

Заключение. Образцы перовскитов, легированные висмутом: $\text{CsBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($x = 0.0059, 0.0072, 0.0120$), и чистый образец CsPbBr_3 синтезированы методом “мокрой” химии. Для этих поликристаллических образцов получены спектры ЯМР ^{133}Cs MAS. Путем обработки экспериментальных спектров ЯМР ^{133}Cs MAS с использованием программы TopSpin получены параметры сверхтонкого взаимодействия в исследуемых соединениях $\text{CsPbBr}_3 + \text{Bi}$. Оценочное значение константы квадрупольной связи $C_Q = 196.5$ кГц (среднее по четырем спектрам), параметр асимметрии $\eta_Q = 0.011$. Анизотропия химического сдвига оценена по измеренным статическим спектрам ЯМР ^{133}Cs и составила ~ 56.6 ppm. Для спектров ЯМР ^{133}Cs MAS легированных и нелегированных образцов $\text{CsPbBr}_3 + \text{Bi}$ получены химические сдвиги. Пики резонансных линий для центрального перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ в легированных образцах слегка смещены вниз и находятся в диапазоне 117.17—116.66 ppm. Химический сдвиг уменьшается равномерно с увеличением концентрации примеси Bi. В этом случае ширина линии на половине высоты остается практически неизменной. Небольшой сдвиг спектральной линии можно объяснить изменением электронного распределения вблизи резонансных ядер, которое возникает в результате легирования исходного соединения. Результаты исследования спектров ЯМР ^{133}Cs указывают на эффективность процесса легирования Bi, т. е. регулярное включение примеси в кристаллическую решетку соединений $\text{CsPbBr}_3 + \text{Bi}$.

Работа в части проведения ЯМР-измерений выполнена в рамках программы развития “Приоритет-2030” Казанского федерального университета.

- [1] A. V. Dmitriev, I. P. Zvyagin. Phys. Usp., **53**, N 8 (2010) 789—803
 [2] E. I. Marchenko, S. A. Fateev, A. A. Petrov, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov. Mendeleev Commun., **30** (2020) 279—281, doi: 10.1016/j.mencom.2020.05.005
 [3] Z.-J. Li, E. Hofman, A. H. Davis, A. Khammang, J. T. Wright, B. Dzikovski, R. W. Meulenberg, W. Zheng. Chem. Mater., **30** (2018) 6400—6409, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02657

- [4] S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar. *Adv. Mater.*, **28** (2016) 6804
- [5] Y. Li, Z.-F. Shi, S. Li, L.-Z. Lei, H.-F. Ji, D. Wu, T.-T. Xu, Y.-T. Tian, X.-J. Li. *J. Mater. Chem. C*, **5** (2017) 8355—8360, doi: 10.1039/C7TC02137B
- [6] A. Kostopoulou, E. Kymakis, E. Stratakis. *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 9765—9798, doi: 10.1039/C8TA01964A
- [7] V. B. Mykhaylyk, H. Kraus, V. Kapustianyk, H. J. Kim, P. Mercere, M. Rudko, P. Da Silva, O. Antonyak, M. Dendebera. *Sci. Rep.*, **10** (2020) 8601, doi: 10.1038/s41598-020-65672-z
- [8] B. Luo, F. Li, K. Xu, Y. Guo, Y. Liu, Z. Xia, J. Z. Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **7**, N 10 (2019) 2781—2808
- [9] X. L. Miao, T. Qiu, S. F. Zhang, H. Ma, Y. Q. Hu, F. Bai, Z. C. Wu. *J. Mater. Chem. C*, **5**, N 20 (2017) 4931—4939, doi: 10.1039/C7TC00417F
- [10] J. Yin, G. H. Ahmed, O. M. Bakr, J. L. Bredas, O. F. Mohammed. *ACS Energy Lett.*, **4**, N 3 (2019) 789—795, doi: 10.1021/acseenergylett.9b00209
- [11] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Gratzel. *Energy Environ. Sci.*, **9**, N 6 (2016) 1989—1997, doi: 10.1039/c5ee03874j
- [12] R. Begum, M. R. Parida, A. L. Abdelhady, B. Murali, N. M. Alyami, G. H. Ahmed, M. N. Hedhili, O. M. Bakr, O. F. Mohammed. *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, N 2 (2017) 731—737, doi: 10.1021/jacs.6b09575
- [13] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler. *Sci. Adv.*, **5** (2019) eaav0693, doi: 10.1126/sciadv.aav0693
- [14] L. Xu, S. Yuan, H. Zeng, J. Song. *Mater. Today Nano*, **6** (2019) 100036, doi: 10.1016/j.mtnano.2019.100036
- [15] R. Begum, M. R. Parida, A. L. Abdelhady, B. Murali, N. M. Alyami, G. H. Ahmed, M. N. Hedhili, O. M. Bakr, O. F. Mohammed. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 731—737, doi: 10.1021/jacs.6b09575
- [16] O. A. Lozhkina, A. A. Murashkina, V. V. Shilovskikh, Y. V. Kapitonov, V. K. Ryabchuk, A. V. Emeline, T. Miyasaka. *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (2018) 5408—5411, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02178
- [17] A. L. Abdelhady, M. I. Saidaminov, B. Murali, V. Adinolfi, O. Voznyy, K. Katsiev, E. Alarousu, R. Comin, I. Dursun, L. Sinatra, E. H. Sargent, O. F. Mohammed, O. M. Bakr. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, N 2 (2016) 295—301, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02681
- [18] F. Aiello, S. Masi. *Nanomaterials*, **11**, N 8 (2021) 2024, doi: 10.3390/nano11082024
- [19] V. V. Ogloblichev, V. L. Matukhin, I. Y. Arapova, E. V. Schmidt, R. R. Khusnutdinov. *Appl. Magn. Res.*, **50** (2019) 619—625, doi: 10.1007/s00723-018-1096-9
- [20] V. L. Matukhin, A. N. Gavrilenko, E. V. Schmidt, S. B. Orlinskii, I. G. Sevastianov, S. O. Garkavyi, J. Navratil, P. Novak. *Appl. Magn. Res.*, **52** (2021) 1729—1737, doi: 10.1007/s00723-021-01409-z
- [21] J. Skibsted, T. Vosegaard, H. Bildsøe, H. J. Jakobsen. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 14872—14881, doi: 10.1021/jp9608741
- [22] T. Minami, Y. Tokuda, H. Masai, Y. Ueda, Y. Ono, S. Fujimura, T. Yoko. *J. Asian Ceram. Soc.*, **2** (2014) 333—338, doi: 10.1016/j.jascer.2014.07.001
- [23] S. Kroeker, K. Eichele, R. E. Wasylshen, J. F. Britten. *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 3727—3733, doi: 10.1021/jp970043a
- [24] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, K. M. Eriksen, R. Fehrmann. *J. Mol. Catal. A*, **99**, N 2 (1995) 123—130, doi: 10.1016/1381-1169(95)00043-7
- [25] O. B. Lapina, V. V. Terskikh, A. A. Shubin, V. M. Mastikhin, K. M. Eriksen, R. Fehrmann. *J. Phys. Chem.*, **101**, N 45 (1997) 9188—9194, doi: 10.1021/jp971789b
- [26] L. Piveteau, V. Morad, M. V. Kovalenko. *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 19413—19437, doi: 10.1021/jacs.0c07338
- [27] A. Karmakar, A. Bhattacharya, D. Sarkar, G. M. Bernard, A. Mar, V. Michaelis. *Chem. Sci.*, **12** (2021) 3253—3263, doi: 10.1039/d0sc05614f
- [28] F. Ji, F. Wang, L. Kobera, S. Abbrent, J. Brus, W. Ning, F. Gao. *Chem. Sci.*, **12** (2021) 1730—1735, doi: 10.1039/d0sc05264g
- [29] A. Karmakar, A. Bhattacharya, G. M. Bernard, A. Mar, V. K. Michaelis. *ACS Mater. Lett.*, **3** (2021) 261—267, doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00596

-
- [30] **Y. Chen, S. R. Smock, A. H. Flintgruber, F. A. Perras, R. L. Brutchey, A. J. Rossini.** *J. Am. Chem. Soc.*, **2** (2020) 1—13, doi: 10.1021/jacs.9b13396
- [31] **I. M. Sharaf, A. V. Shurukhina, I. S. Komarova, A. V. Emeline.** *Mendeleev Commun.*, **31** (2021) 465—468, doi: 10.1016/j.mencom.2021.07.009
- [32] **V. I. Chizik, Yu. S. Chernyshev, A. V. Donets, V. V. Frolov, A. I. Komolkin, M. G. Shelyapina.** *Magnetic Resonance and its Applications, XX*, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London (2014), doi: 10.1007/978-3-319-05299-1
- [33] Bruker TopSpin, <https://www.bruker.com/service/information-communication/user-manuals/nmr.htm>
- [34] **F. A. Perras, C. M. Widdifield, D. L. Bryce.** *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **45-46** (2012) 36—44, doi: 10.1016/j.ssnmr.2012.05.002