

02

Исследование оптических свойств комплексов квантовая точка CdZnSe/ZnS–наночастица Au

© Д.А. Волгина¹, Е.А. Степаниденко¹, Т.К. Кормилина¹, С.А. Черевков¹, А. Дубовик¹,
М.А. Баранов¹, А.П. Литвин¹, А.В. Федоров¹, А.В. Баранов¹, К. Така²,
П.С. Самохвалов³, И.Р. Набиев³, Е.В. Ушакова^{1,¶}

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Hosei University, 3-7-2 Kajino, Koganei,
1848584 Tokyo, Japan

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Лаборатория нано-биоинженерии,
115409 Москва, Россия

¶ e-mail: el.ushakova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.11.2017 г.

Исследовано взаимодействие золотых наночастиц (Au НЧ) и полупроводниковых квантовых точек (КТ) CdZnSe/ZnS градиентного состава в коллоидных растворах. Показано, что интенсивность фотолюминесценции КТ в смеси уменьшается по сравнению с их исходным раствором, что обусловлено резонансным безызлучательным переносом энергии от КТ к Au НЧ в спонтанно образовавшихся агрегатах. Для управляемого образования пар взаимодействующих КТ и Au НЧ нами предложена методика создания комплексов КТ-Au НЧ, связанных специальными молекулами-лигандами. Показано, что морфология и оптические свойства полученных образцов зависят от способа их приготовления, в частности, химического окружения КТ. Показано, что комплексы образуются при добавлении гидрофильной фазы Au НЧ в гидрофобную фазу КТ, при этом оптические свойства последних практически не изменяются по сравнению с квазиизолированными КТ в коллоидном растворе.

DOI: 10.21883/OS.2018.04.45747.272-17

Введение

Одним из направлений современного материаловедения является создание гибридных материалов на основе наноразмерных объектов, обладающих уникальными физическими и химическими свойствами. Благодаря стремительному развитию методик синтеза наноструктурированных материалов в последнее десятилетие стало возможным создавать наночастицы различной формы, размеров и химического состава с уникальными оптическими откликами [1–8]. Сочетание таких уникальных свойств открывает возможность создания материалов с заданным набором параметров, необходимым для их дальнейшего применения. Так, были созданы новые гибридные многокомпонентные материалы на основе систем взаимодействующих нанообъектов: ансамблей КТ [9–11], комплексов НЧ с графеном [12,13], комплексов магнитных НЧ с КТ [14,15], диэлектрических НЧ [16,17], металлических НЧ и КТ [18–21] и других.

Гибридные комплексы на основе металлических наночастиц (НЧ) и полупроводниковых квантовых точек (КТ) привлекают особый интерес, так как в них уникальные оптические свойства КТ, такие как высокий квантовый выход фотолюминесценции и большие значения коэффициентов экстинкции в широком спектральном диапазоне, усилены за счет локальных полей вблизи металлических НЧ. Такие материалы являются перспективными для их применения в устройствах фотоники: солнечных элементах и элементах для фотоката-

лиза [22]. Другой областью потенциального применения является их использование в качестве биологических сенсоров [23,24], в том числе селективного зондирования аминокислот [19]. Также гибридные комплексы КТ-НЧ могут быть применены для улучшения визуализации биологических тканей с помощью оптической микроскопии [25,26]. Таким образом, разработка протоколов образования гибридных комплексов КТ-НЧ в коллоидном растворе с управляемыми морфологическими параметрами является актуальной задачей.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие полупроводниковых аллоидных CdZnSe/ZnS с Au НЧ в коллоидных растворах и изменение их оптических свойств в зависимости от морфологии образованных комплексов.

Экспериментальные методы исследования

Спектральный анализ образцов КТ и золотых НЧ в растворе и полученных комплексах на подложках проведен с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu), спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) и конфокального микроскопа LSM-710 (Zeiss). Для изучения морфологии сформированных комплексов был использован электронный микроскоп Merlin (Zeiss). Люминесцентные изображения, а также микрофотографии образцов в проходящем свете были получены с исполь-

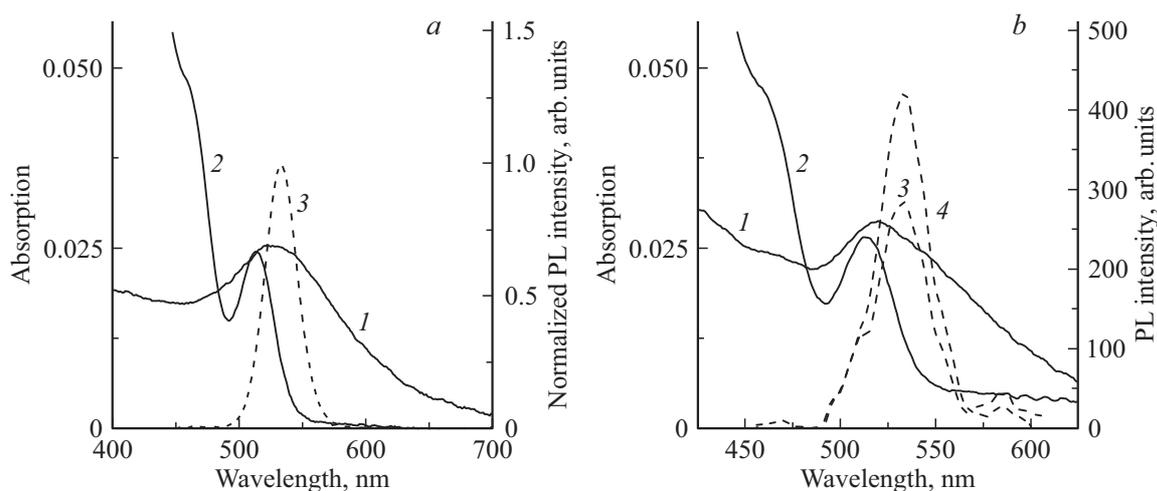


Рис. 1. (а) Спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (штриховая линия) исходных коллоидных растворов: 1 — Au НЧ, 2 и 3 — КТ; (б) спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (штриховые линии) смеси растворов при максимальной величине добавки второй компоненты: 1 и 3 — рНЧ + КТ, 2 и 4 — рКТ + НЧ.

зованием конфокального микроскопа LSM-710 (Zeiss). Исследование кинетики затухания фотолуминесценции (ФЛ) проведен с использованием конфокального микроскопа MicroTime100 (PicoQuant), в котором реализован метод время-коррелированного счета одиночных фотонов.

Материалы

В работе нами были использованы коллоидные КТ градиентного состава CdZnSe/ZnS. Они были получены методом органико-металлического синтеза в органическом растворе по методике, описанной в работе [27]. В результате синтеза были получены КТ с диаметром 7.0 ± 1.0 nm, стабилизированные органическими молекулами-лигандами — триоктилфосфин оксида (triethylphosphine oxide, TOPO) и олеиновой кислоты (oleic acid, OA) с длиной цепочек 1.3 и 1.8 nm соответственно. Коллоидные наночастицы золота (Au НЧ) были синтезированы по методике, описанной в работе [28]. В результате синтеза были получены НЧ с размером 6.0 ± 0.8 nm, стабилизированные молекулами полиэтиленгликоля (polyethylene glycol, PEG) с длиной цепочки 3.5 nm. Спектры поглощения и ФЛ коллоидных растворов нанокристаллов в органических растворителях представлены на рис. 1, а.

Для исследования взаимодействия квазиизолированных коллоидных нанокристаллов с исходными молекулами-лигандами в органическом растворителе были приготовлены две серии образцов. В ходе приготовления первой серии, обозначенной далее в тексте как рКТ + НЧ, к раствору КТ добавлялся раствор Au НЧ по $10 \mu\text{l}$, максимальная величина добавки составила $100 \mu\text{l}$. В ходе приготовления второй серии, обозначенной далее в тексте как рНЧ + КТ, наоборот, в раствор Au НЧ добавлялся раствор КТ. При каждом добавлении реги-

стрировались спектры поглощения и ФЛ. На рис. 1, б представлены зарегистрированные спектры поглощения и ФЛ двух растворов смеси при максимальной величине добавки. Видно, что в обоих случаях полоса ФЛ остается практически неизменной, изменяется лишь ее интенсивность. Для серии рНЧ + КТ она линейно увеличивается, а для серии рКТ + НЧ уменьшается.

Для того чтобы понять, происходит ли взаимодействие КТ и Au НЧ в смеси растворов, было проведено сравнение экспериментальных значений интегральной интенсивности ФЛ ($S(PL)_{exp}$) с рассчитанными ($S(PL)_{calc}$) в зависимости от вклада КТ в оптическую плотность смеси растворов (D_{QD}) в максимуме экситонного пика (514 nm): $S(PL)_{calc} = D_{QD} \cdot S(PL)_{exp}^* / D_{QD sol.}$, где $S(PL)_{exp}^*$ и $D_{QD sol.}$ — значения интегральной интенсивности ФЛ и оптической плотности исходного раствора КТ соответственно. Величина вклада КТ в оптическую плотность смеси в случае добавления в Au НЧ раствор КТ рассчитывалась как $D_{QD} = D_{QD sol.} \cdot V_{QD sol.} / V_{mix}$, где $V_{QD sol.}$ и V_{mix} — объем исходного раствора КТ и раствора смеси соответственно. В случае добавления КТ в раствор Au НЧ: $D_{QD} = D_{QD} - D_{Au} \cdot V_{Au} / V_{mix}$, где D_{Au} и V_{Au} — оптическая плотность на длине волны 514 nm и объем раствора Au НЧ соответственно. Полученные зависимости в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 2.

Экспериментальные значения в обоих случаях меньше теоретических, т.е. в смеси растворов в присутствии наночастиц золота происходит тушение фотолуминесценции КТ. Было оценено значение отношения теоретических значений к экспериментальным (относительный коэффициент тушения). Полученное значение относительного коэффициента тушения возрастает с уменьшением концентрации КТ в смеси. Это в основном связано с нежелательным и неконтролируемым процессом резо-

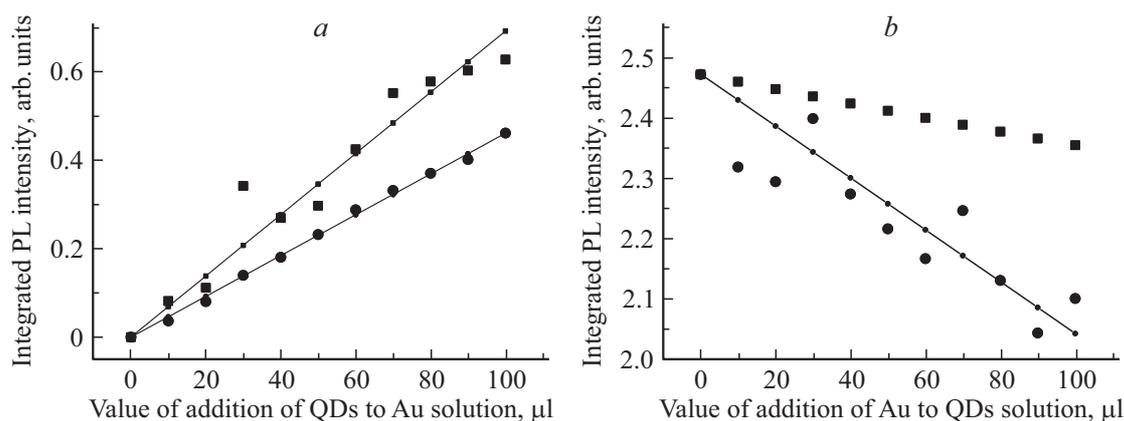


Рис. 2. Зависимости изменения интегральной интенсивности ФЛ КТ: рассчитанная (квадраты) и экспериментальная (круги) при добавлении $N \mu\text{l}$ второй компоненты: (а) рНЧ + КТ; (б) рКТ + НЧ.

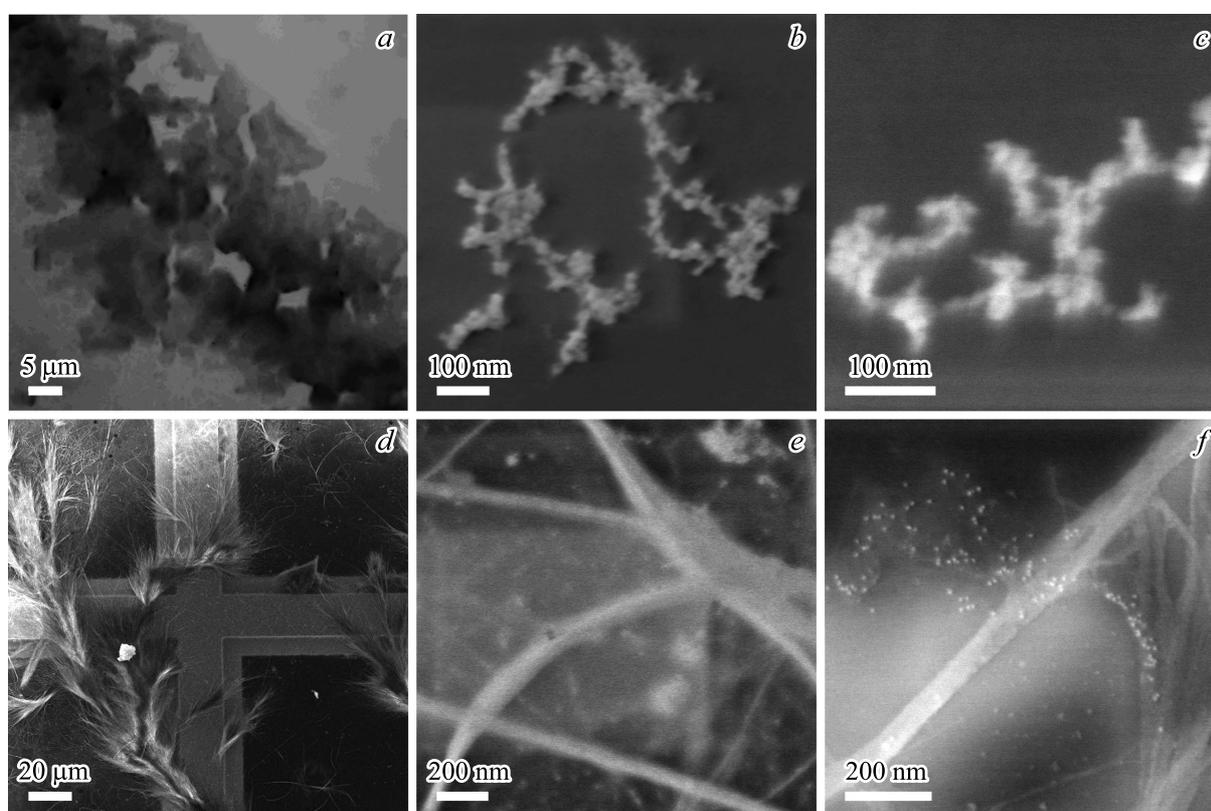


Рис. 3. (а) Микроизображение образца сравнения на стеклянной подложке в проходящем свете; (b)–(f): изображения образцов 1 (b), 2 (c), 3 (d, e) и 4 (f), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

нансного переноса энергии от КТ на Au НЧ в спонтанно образовавшихся агрегатах в смеси растворов. В связи с этим перед нами встала задача создания комплексов КТ-НЧ, связанных органической молекулой-лигандом с контролируемым расстоянием между нанокристаллами в коллоидном растворе.

Для того чтобы получить коллоидные комплексы Au НЧ и КТ были необходимы органические молекулы, обладающие двумя активными группами: тиольной

(–SH) и карбоксильной (–COOH), которые ковалентно связываются с атомами Au и Zn на поверхности НЧ и КТ соответственно. Для этого были выбраны молекулы: 4-меркаптобензойной кислоты (4-mercaptobenzoic acid, 4МВА) и 6-меркаптогексановой кислоты (6-mercaptohexanoic acid, 6МНА). Сначала была проведена процедура сольубилизации Au НЧ выбранными молекулами по методике, схожей с описанной в работе [29]. После сольубилизации НЧ диспергировались в водном растворе

Таблица 1. Название и химический состав образцов растворов

Название образца	Образец сравнения	1	2	3	4
Растворитель	Толуол	ТСМ	ТСМ	H ₂ O	H ₂ O
Тип КТ лиганда	ТОРО + ОА	–	–	–	–
Тип Au НЧ лиганда	PEG	4МВА	6МНА	4МВА	6МНА

с добавлением NaOH. Для лучшего связывания выбранных лигандов с КТ их поверхность предварительно была очищена от исходных молекул-лигандов, ТОРО и ОА.

В первой серии образцов 50 μ l водного раствора НЧ добавлялось в 450 μ l раствора КТ в тетрахлорметане (tetrachloromethane, TCM). Во второй серии образцов 50 μ l раствора КТ в TCM добавлялось в 450 μ l водного раствора НЧ. Для наглядности названия образцов, тип растворителя и молекул на поверхности КТ и Au НЧ сведены в табл. 1.

Изображения с электронного микроскопа образцов, полученных нанесением малого количества растворов смесей на сеточки для электронной микроскопии, приведены на рис. 3. Также на рис. 3, *a* приведено микроизображение образца, полученного нанесением на стеклянную подложку раствора образца сравнения.

Видно, что при нанесении раствора смеси образца сравнения на стеклянную подложку образуются разупорядоченные структуры, в которых нанокристаллы образуют большие агрегаты. При нанесении на сеточки растворов образцов 1 и 2 наблюдается образование цепочек, состоящих из элементов порядка 10 nm (рис. 3, *b, c*). Это свидетельствует о связывании Au НЧ и КТ в коллоидном растворе и их осаждении в таком виде. В случае образцов 3 и 4 наблюдается образование больших нитеподобных структур из органических молекул, типичное СЭМ изображение которых приведено на рис. 3, *d*. При этом нанокристаллы хаотически распределены по площади этих нитеподобных структур (рис. 3, *e, f*). Следовательно, в этих образцах связывания Au НЧ и КТ в комплексы не произошло.

Результаты и обсуждение

Были получены микроизображения образцов, образованных нанесением полученных растворов на стеклянную подложку. На рис. 4 представлены типичные люминесцентные изображения.

Анализ оптических микрофотографий показал, что в первой серии образуются маленькие сферы с размерами около 10–30 μ m. В образце 1 КТ в основном находятся в сферах, которые расположены на подложке обособленно. В образце 2 также наблюдалась структура со сферическими объектами, больше похожими на мицеллы. В этом случае КТ распределены по границе мицелл. По сравнению с исходными растворами для первого и второго образцов происходит незначительный сдвиг полос ФЛ в коротковолновую область соответственно на 4 и 8 nm. На микроизображениях второй серии видно, что при нанесении растворов на подложку образуются нитевидные структуры (рис. 4, *e, f*), что согласуется с полученными СЭМ изображениями, где подложкой являлись сеточки для электронной микроскопии. При этом КТ не встраиваются в структуры, образованные органическими молекулами. Для образцов 3 и 4 наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ вместе с незначительным сдвигом полосы ФЛ в коротковолновую область. Положение полос ФЛ для образцов приведено в табл. 2.

Для установления влияния нахождения Au НЧ вблизи КТ, а также способа приготовления комплексов и химического окружения КТ на их оптические свойства, были проведены исследования кинетических параметров ФЛ. Были получены карты времен затухания и интенсивности ФЛ образцов. При этом кривая затухания ФЛ представляла собой сумму люминесцентных откликов, регистрируемых в каждой точке, по записанной области. Анализ кинетики ФЛ образцов показал, что кривые затухания ФЛ можно описать экспоненциальной зависимостью вида: $I(t) = \sum_i A_i \cdot e^{-t/\tau}$. Среднее время затухания люминесценции вычислялось по формуле: $\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$. На рис. 5 приведены типичные кривые затухания люминесценции образцов.

Сначала были исследованы оптические отклики образца сравнения. В образце рНЧ + КТ время затухания ФЛ КТ составляет 14.8 ± 1.2 ns, а в случае рКТ + НЧ — 11.9 ± 0.9 ns. Для того чтобы понять, каким образом расположены КТ в агрегатах с Au НЧ, были получены

Таблица 2. Спектральные характеристики образцов в сравнении с исходным коллоидным раствором КТ

Название образца	Образец сравнения	1	2	3	4	Исходный раствор КТ
Морфология	Агрегаты	Связанные комплексы		Разупорядоченные ансамбли		Квази-изолированные
Пик ФЛ, nm	533	530	526	528	529	534
Интенсивность ФЛ, arb.units.	10	450	350	100	10	–
Время затухания ФЛ КТ, ns	13.1 ± 1.5	25.5 ± 1.5	27.7 ± 0.8	26.3 ± 1.0	16.0 ± 5.5	36.0 ± 2.0

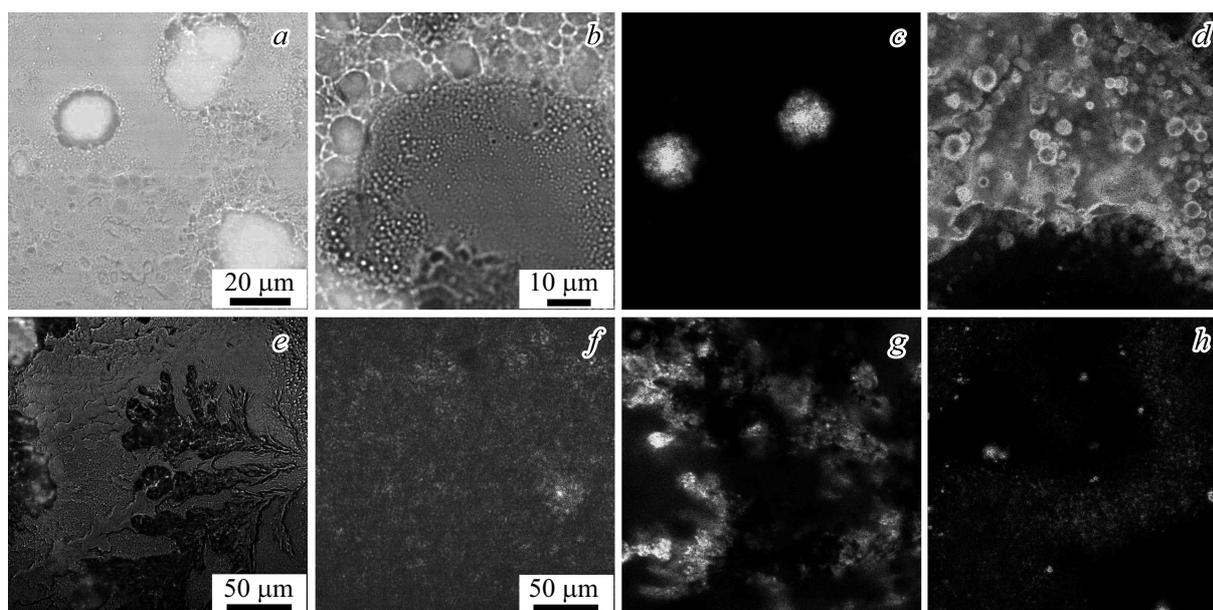


Рис. 4. (a), (b), (e), (f) — люминесцентные микроизображения, совмещенные с микроизображениями в проходящем свете; (c), (d), (g), (h) — карты времен затухания ФЛ $80 \times 80 \mu\text{m}$ образцов: 1 — (a) и (c), 2 — (b) и (d), 3 — (e) и (g), 4 — (f) и (h).

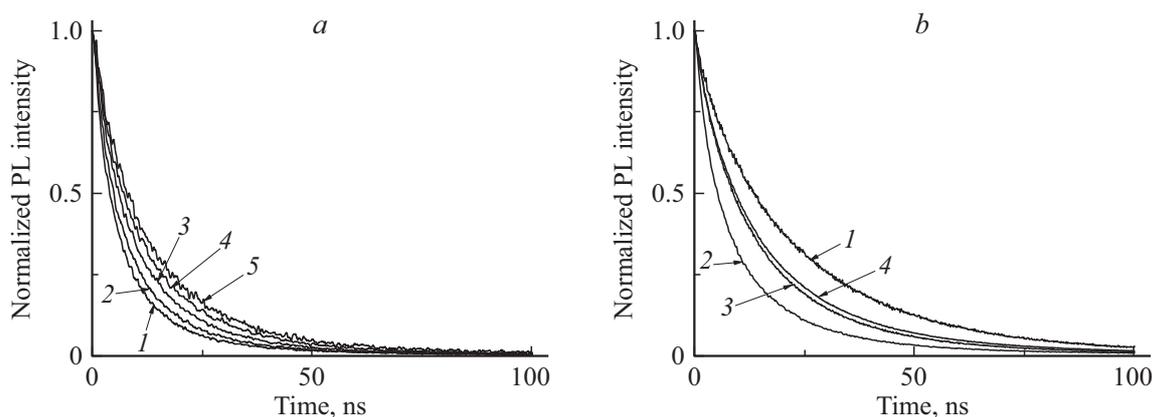


Рис. 5. Нормированные кривые затухания ФЛ: (a) для образца рКТ + НЧ при различных длинах волн регистрации излучения: 1 — 520, 2 — 530, 3 — 540, 4 — 550, 5 — 560 nm; (b) для образцов: 1 — исходный раствор КТ, 2 — рКТ + НЧ, 3 — образец 1, 4 — образец 3.

кривые затухания ФЛ КТ при различных длинах волн регистрации в диапазоне 520–560 nm с использованием интерференционных фильтров. Полученные зависимости представлены на рис. 5, a. Оказалось, что для длины волны 520 nm среднее время затухания составляло 8.4 ns, а для 560 nm — 16.8 ns. Полученные зависимости говорят о том, что уменьшение времени затухания ФЛ не вызвано взаимодействием с Au НЧ и, вероятнее всего, вызвано образованием агрегатов КТ. В таком случае может происходить безызлучательный перенос энергии от КТ меньшего размера к большим внутри квазимонодисперсного ансамбля КТ в агрегатах.

На рис. 5, b приведены типичные кривые затухания ФЛ для образцов 1 и 3 в сравнении с исходными коллоидными растворами КТ, а также образцом сравнения.

Видно, что значения средних времен затухания ФЛ КТ в образцах обеих серий немного ниже значений для исходного раствора, но больше значений, наблюдаемых для образца сравнения. Средние значения времен затухания ФЛ, полученные в результате аппроксимации интенсивности ФЛ для всех образцов, приведены в табл. 2. Усреднение значений проводилось по нескольким записываемым областям в каждом образце.

Для первой серии образцов наблюдалось незначительное уменьшение времен затухания ФЛ КТ, средние значения которого составили 25.5 ± 1.5 и 27.7 ± 0.8 ns для образцов 1 и 2 соответственно. Как видно на рис. 4, c, d, структуры, образованные комплексами КТ и Au НЧ, обладают примерно одинаковыми параметрами ФЛ, как интенсивностью, так и значением времен затухания.

Это свидетельствует об однородном распределении КТ и Au НЧ в структурах, что также косвенно является подтверждением образования связанных комплексов в этих образцах.

В отличие от первой серии образцов для второй серии наблюдалось пространственное распределение параметров ФЛ КТ в зависимости от морфологии образца. На рис. 4, *g, h* видны отдельные области, обладающие меньшими значениями времен затухания ФЛ и большей относительной интенсивностью. Однако данные ярко люминесцирующие области вносили малый вклад в общий сигнал кинетики затухания ФЛ, суммируемый по всей записываемой области образца. Для образца 3 среднее время затухания ФЛ составило 26.3 ± 1.0 ns. Для образца 4 наблюдалось сильное уменьшение интенсивности ФЛ, которое сопровождалось уменьшением значения среднего времени затухания до значений 16.0 ± 5.5 ns. Мы предполагаем, что данное изменение оптических свойств КТ во второй серии образцов связано с методикой приготовления комплексов, при которой связывание КТ и Au НЧ практически не происходит. Следовательно, карбоксильные группы выбранных молекул-лигандов не связываются с поверхностью КТ взамен исходных молекул ТОРО и ОА, что приводит к образованию дополнительных каналов безызлучательной релаксации энергии фотовозбуждения.

Заключение

В работе исследовано взаимодействие золотых наночастиц и полупроводниковых КТ градиентного состава в коллоидных растворах. Показано, что интенсивность фотолюминесценции КТ в смеси уменьшается по сравнению с их исходным раствором. Это обусловлено резонансным безызлучательным переносом энергии от КТ к наночастицам при их близком расположении в спонтанно образовавшихся агрегатах в смеси. Для управления процессом создания пар КТ–наночастица нами была предложена методика создания комплексов КТ–золотая наночастица, связанных специальными молекулами-лигандами, в коллоидном растворе. Показано, что морфология и оптические свойства полученных образцов зависят от способа их приготовления, в частности, химического окружения КТ. Показано, что комплексы образуются при добавлении гидрофильной фазы наночастиц золота в гидрофобную фазу КТ, при этом оптические свойства практически остаются неизменными по сравнению с квазиизолированными КТ в коллоидном растворе. Для получения усиления оптических сигналов КТ в таких комплексах необходимы дальнейшие исследования по оптимизации методик приготовления систем с контролируемыми морфологическими параметрами комплексов КТ–наночастица.

Полученные в работе результаты расширят понимание взаимодействия компонент в гибридных наноструктури-

рованных материалах для их дальнейшего успешного применения в устройствах нанооптики и фотоники.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ (грант МК-1757.2017.2, грант 14.B25.31.0002) за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. // *Science*. 2016. V. 353. N 6302. P. aac5523.
- [2] Talapin D.V., Shevchenko E.V. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 18. P. 10343–10345.
- [3] Neretina S., Hughes R.A., Gilroy K.D., Hajfathalian M. // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. N 10. P. 2243–2250.
- [4] Owen J., Brus L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 32. P. 10939–10943.
- [5] Susumu K., Field L.D., Oh E., Hunt M., Delehanty J.B., Palomo V., Dawson P.E., Huston A.L., Medintz I.L. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 17. P. 7330–7344.
- [6] Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W.M.A.W. // *Materials & Design*. 2017. V. 123. P. 174–196.
- [7] Aslam U., Linic S. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 22. P. 8289–8295.
- [8] Kim Y., Yeom B., Arteaga O., Yoo S.J., Lee S.G., Kim J.G., Kotov N.A. // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. N 4. P. 461–468.
- [9] Litvin A.P., Babaev A.A., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Baranov M.A., Andreeva O.V., Berwick K., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. N 15. P. 8645–8652.
- [10] Ushakova E.V., Cherevков S.A., Litvin A.P., Parfenov P.S., Volgina D.-O.A., Kasatkin I.A., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 43. P. 25061–25067.
- [11] Ushakova E.V., Cherevков S.A., Litvin A.P., Parfenov P.S., Zakharov V.V., Dubavik A., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *Opt. Express*. 2016. N 24. P. A58–A64.
- [12] Резник И.А., Громова Ю.А., Златов А.С., Баранов М.А., Орлова А.О., Мошкалева С.А., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 122. № 1. С. 126–132; Резник И.А., Громова Ю.А., Златов А.С., Баранов М.А., Орлова А.О., Мошкалева С.А., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В. // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 122. N 1. P. 114–119.
- [13] Huang K.J., Niu D.J., Liu X., Wu Z.W., Fan Y., Chang Y.F., Wu Y.Y. // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. N 7. P. 2947–2953.
- [14] Visheratina A.K., Purcell-Milton F., Serrano-García R., Kuznetsova V.A., Orlova A.O., Fedorov A.V., Baranov A.V., Gun'ko Y.K. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. N 7. P. 1692–1698.
- [15] Lou L., Yu K., Zhang Z., Li B., Zhu J., Wang Y., Huang R., Zhu Z. // *Nanoscale*. 2011. V. 3. N 5. P. 2315–2323.
- [16] Tiguntseva E., Chebykin A., Ishteev A., Haroldson R., Balachandran B., Ushakova E., Komissarenko F., Wang H., Milichko V., Tsyppkin A., Zuev D., Hu W., Makarov S., Zakhidov A. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. N 34. P. 12486–12493.
- [17] Dmitriev P.A., Baranov D.G., Milichko V.A., Makarov S.V., Mukhin I.S., Samusev A.K., Krasnok A.E., Belov P.A., Kivshar Y.S. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. N 18. P. 9721–9726.
- [18] Ridolfo A., Di Stefano O., Fina N., Saija R., Savasta S. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. N 26. P. 263601.

- [19] Paramanik B., Kundu S., De G., Patra A. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. N 3. P. 486–496.
- [20] Cox J.D., Singh M.R., Von Bilderling C., Bragas A.V. // *Adv. Opt. Mater.* 2013. V. 1. N 6. P. 460–467.
- [21] Strelow C., Theuerholz T.S., Schmidtke C., Richter M., Merkl J.P., Kloust H., Ye Z., Weller H., Heinz T.F., Knorr A., Lange H. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. N 8. P. 4811–4818.
- [22] Chen Y.S., Choi H., Kamat P.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 24. P. 8822–8825.
- [23] Liu J., Cui M., Zhou H., Zhang S. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 30577.
- [24] Pons T., Medintz I.L., Sapsford K.E., Higashiya S., Grimes A.F., English D.S., Mattoussi H. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. N 10. P. 3157–3164.
- [25] Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. // *Nat. Methods*. 2008. V. 5. N 9. P. 763–775.
- [26] Petryayeva E., Algar W.R., Medintz I.L. // *Appl. Spectrosc.* 2013. V. 67. N 3. P. 215–252.
- [27] Bae W.K., Kwak J., Lim J., Lee D., Nam M.K., Char K., Lee C., Lee S. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 7. P. 2368–2373.
- [28] Dubavik A., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. // *Langmuir*. 2011. V. 27. N 16. P. 10224–10227.
- [29] Ушакова Е.В., Кормилина Т.К., Буркова М.А., Черевков С.А., Захаров В.В., Турков В.К., Федоров А.В., Баранов А.В. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 122. № 1. С. 31–35; Ushakova E.V., Kormilina T.K., Burkova M.A., Cherevkov S.A., Zakharov V.V., Turkov V.K., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 122. N 1. P. 25–29.