

10 Наночастицы $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ для создания компактных волноводных усилителей и визуализации в ближнем ИК диапазоне спектра

© К.В. Хайдуков^{1,3}, И.В. Крылов¹, М.Е. Николаева^{2,3}, В.В. Рочева¹, Е.В. Хайдуков^{1,3,¶}

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333 Москва, Россия

² Научно-производственная компания «ООО НПФ Синтол»,
127434 Москва, Россия

³ Московский педагогический государственный университет,
119991 Москва, Россия

¶ e-mail: khaydukov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

В окончательной редакции 20.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Фторидные нанокристаллы, солегированные ионами лантанидов, хорошо известны, поскольку позволяют преобразовывать излучение ближнего ИК диапазона спектра в фотолюминесценцию с антистоксовым сдвигом. Благодаря эффекту ап-конверсии они находят применения для решения задач фотоники и биомедицины. Однако этот класс наночастиц можно перенастроить для фотолюминесценции со стоксовым сдвигом в ближнюю ИК область спектра. В настоящей работе изучены свойства наночастиц вида $\text{NaRF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ($R = \text{Y}, \text{Lu}$), обладающих интенсивной фотолюминесценцией в окрестности 1530 nm при возбуждении на длине волны 975 nm. Показано, что квантовая эффективность стоксовой фотолюминесценции наночастиц в ближней ИК области спектра может достигать 28% при интенсивности возбуждения 0.6 W/cm². Продемонстрирована возможность использования этих наночастиц для создания компактного волноводного усилителя телекоммуникационного С-диапазона и разработан метод их визуализации с использованием системы отложенной регистрации.

Ключевые слова: волноводный усилитель, фторидные нанокристаллы, биовизуализация, полимерные волноводы, $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55718.75-22

1. Введение

Фотолюминесцентные материалы, легированные трехвалентными ионами лантаноидов, которые имеют электронную конфигурацию $4f^n 5s^2 5p^6$ с $n = 0.14$ для $R^{3+} = \text{La} - \text{Lu}$, привлекают значительное внимание благодаря уникальным физическим свойствам [1–4]. Частично заполненная $4f$ -оболочка обуславливает наличие большого количества метастабильных энергетических уровней в ИК, видимой и УФ областях спектра. Благодаря экранированию внутренних $4f$ -электронов внешними заполненными $5s$ - и $5p$ -оболочками положение энергетических уровней ионов лантаноидов слабо подвержено влиянию кристаллического поля матрицы и внешних условий [2,5,6]. Важную роль в эффективности процесса фотолюминесценции ионов лантаноидов играет выбор материала кристаллической матрицы, который должен обладать высоким коэффициентом пропускания, высокой изоморфной емкостью кристаллической матрицы по отношению к ионам-активаторам, высокой химической и термической стабильностью [2,6,8]. Сравнение известных классов широкозонных кислородсодержащих и галогенидных кристаллических соединений показывает, что только материалы на основе неорганических

фторидов наиболее полно удовлетворяют приведенным выше требованиям [2,6].

Значимость класса фторидных наноматериалов хорошо показана для реализации процесса ап-конверсии [2,6,9]. Наилучшая эффективность ап-конверсии $\sim 1 - 10\%$ была достигнута во фторидных кристаллических матрицах, например NaYF_4 , SrF_2 , BaF_2 , солегированных парой трехвалентных ионов лантаноидов $\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ [10–13]. Благодаря относительно высокой эффективности преобразования света ближнего ИК диапазона спектра в фотоны с большей энергией этот класс наноматериалов нашел широкое применение в фотонике и биомедицине. Так, например, были продемонстрированы 3D-дисплеи [14,15], наносенсоры [16,17], антиконтрафактные метки [18,19], солнечные элементы [20], 3D-печать [21], оптическая микроскопия сверхвысокого разрешения [22], устройства ретроэмиссии [23], дактилоскопия [24], диагностические и терапевтические наноконструкции [25].

С другой стороны, этот класс наночастиц можно использовать для получения фотолюминесценции со стоксовым смещением, так называемый процесс даун-конверсии [26]. Процесс преобразования с понижением частоты состоит из тех же процессов, что и преобразо-

вание с повышением частоты. Отличие состоит в том, что сенсibilизатор передает активатору поглощенную энергию, активатор безызлучательно переходит на метастабильный энергетический уровень с последующей излучательной релаксацией в основное состояние. При этом последовательное заселение высоколежащих энергетических состояний иона активатора ограничивается. В наночастицах, солегирированных парой трехвалентных ионов лантаноидов, может достигаться разность длин волн между поглощенным и испущенным фотонами более 500 nm. Для реализации даун-конверсии, как и в ап-конверсии, в качестве иона сенсibilизатора предпочтительно использовать ион Yb^{3+} , поскольку сечение поглощения перехода ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в наночастицах на длине волны 975 nm может достигать значения $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [27]. В качестве иона активатора — ион Er^{3+} , который благодаря уникальной структуре энергетических уровней позволяет получать как стоксовую, так и антистоксовую фотолюминесценцию [28]. Дополнительно в систему могут быть введены ионы Ce^{3+} , которые способны ускорить процесс заселения более низколежащего энергетического состояния иона активатора, затрудняя сток энергии возбуждения через ап-конверсионный канал [29]. В целом, процесс даун-конверсии имеет большую квантовую эффективность [3], чем преобразование с повышением частоты, и, что более важно, линейную зависимость интенсивности фотолюминесценции от интенсивности возбуждения [26]. Одним из ярких приложений, где могут найти применение наночастицы, солегирированные ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , благодаря интенсивной фотолюминесценции в окрестности 1530 nm при возбуждении на 975 nm, является биовизуализация в ближней ИК области спектра (1000–1700 nm) и создание компактных волноводных усилителей для С-телекоммуникационного диапазона.

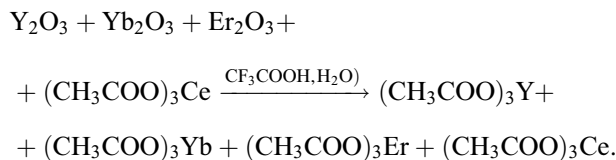
В настоящей работе были синтезированы наночастицы $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ce^{3+} и $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ce^{3+} и исследованы их фотолюминесцентные свойства в ближней ИК области спектра. Показана возможность их применения для оптической визуализации с отложенной регистрацией сигнала фотолюминесценции, что представляется перспективным для выполнения задач маркирования биологических объектов благодаря своей простоте и низкой стоимости. На основе фоторезиста SU-8 создан композитный материал, содержащий наночастицы $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$, из которого методом контактной УФ фотолитографии изготовлены компактные полимерные волноводы для усиления оптического сигнала в окрестности 1530 nm.

2. Методы

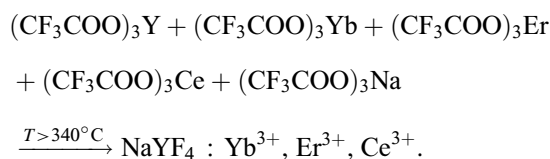
2.1. Синтез наночастиц

Термическое разложение прекурсоров, как один из наиболее эффективных методов синтеза наночастиц с

высоким квантовым выходом, относится к синтетическому процессу, в котором металлоорганические прекурсоры растворяются в высококипящих органических растворителях, а затем разлагаются при повышенных температурах [2]. В работе использовался метод высокотемпературного разложения трифторацетатов в бескислородной среде. В основе методики синтеза наночастиц лежит координатная стабилизация солей прекурсоров металлов (натрия, иттрия, лютеция, иттербия, эрбия и церия) в растворе олеиновой кислоты, проходящая с нагревом в бескислородной среде. Данный подход был применен для синтеза наночастиц с различными фторидными кристаллическими матрицами $\beta\text{-NaLuF}_4$ и $\beta\text{-NaYF}_4$, солегирированными ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} . Реактивы для синтеза наночастиц были закуплены в Merck: оксиды иттрия, лютеция, иттербия и церия — сверхчистые 99.99%, трифторацетат натрия — чистота 97%, трифторуксусная кислота — чистота 99%, октадецен — чистота $\geq 90\%$, олеиновая кислота — экстрачистая. Для синтеза наночастиц NaYF_4 : 18% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} , 2% Ce^{3+} в трехгорловую колбу помещали смесь 286 mg Y_2O_3 , 134 mg Yb_2O_3 , 12.8 mg Er_2O_3 , 71 mg $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Ce}$. Добавляли 5 mL трифторуксусной кислоты и 1 mL дистиллированной воды. Полученную смесь кипятили в течение 2 h до полного растворения осадка. Затем смесь упаривали. Реакция получения трифторацетатов записывается в виде



К смеси полученных трифторацетатов $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Y}$, $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Yb}$, $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Er}$, $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Ce}$ добавляли 764 mL CF_3COONa . Растворители упаривали, а полученную смесь растворяли в минимальном количестве растворителя: 15 mL 90% 1-октадецена и 15 mL 90% олеиновой кислоты. Полученный раствор нагревали до 100°C в течение 30 min при пониженном давлении, что позволяло избавиться от остатков низкокипящих растворителей (воды и метанола). Наблюдали растворение осадка. Через 30 min нагревали раствор до 160°C при атмосферном давлении в атмосфере аргона. Далее колбу нагревали до 340°C в сплаве Розе. В результате нагрева смеси происходило разложение трифторацетатов соответствующих металлов с выделением фреонов:



Через 30 min реакцию прекращали, остужая трехгорловую колбу до комнатной температуры. Полученные

наночастицы центрифугировали при 6000 rpm/s в течение 15 min и дважды промывали изопропанолом.

Для улучшения фотолюминесцентных свойств конечного продукта синтеза наночастицы покрывались инертной кристаллической оболочкой NaYF_4 . Для этого наночастицы NaYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} диспергировали в смеси октадецен/олеиновая кислота 1:1 и добавляли 295 mg трифторацетата натрия. Смесь перемешивали в вакууме при температуре 100° в течение 30 min. Затем смесь нагревали в трехгорловой колбе до 290° при атмосферном давлении и оставляли при этой температуре на 40 min. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры, смесь центрифугировали при 6000 rpm/s в течение 15 min. Осадок дважды промывали изопропанолом. В результате были получены наночастицы со структурой активное ядро/инертная оболочка. Толщина оболочки составляла 5–7 nm. Процедура покрытия оболочкой позволяет свести к минимуму влияние поверхностных дефектов нанокристаллов, что приводит к повышению квантовой эффективности фотолюминесценции в сравнении с наночастицами без инертной кристаллической оболочки. Дополнительно инертная оболочка затрудняет безызлучательный перенос энергии возбуждения нанокристаллов на молекулы, входящие в состав фотокомпозиции и способные тушить люминесценцию нанокристаллов. Наночастицы состава $\beta\text{-NaLuF}_4$: Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} были синтезированы по аналогичной схеме при замене оксида иттрия на оксид лутеция.

2.2. Исследование спектров и кинетики фотолюминесценции наночастиц

Спектры и кинетика фотолюминесценции наночастиц исследовались с помощью флуориметра Fluorolog-3 (HJY, France), оснащенного фотоумножителем H10330-75 (Hamamatsu Photonics, Japan) со спектральной чувствительностью в диапазоне от 950 до 1750 nm. Для возбуждения использовался внешний источник — полупроводниковый лазер ATC с длиной волны 975 nm (Semiconductor Devices, Russia). Для анализа кинетики фотолюминесценции синтезированных наночастиц к фотоумножителю дополнительно подключался цифровой запоминающий осциллограф WaveRunner 9104R (Teledyne LeCroy, USA). Для измерения спектров и кинетик фотолюминесценции синтезированные нанокристаллы диспергировались в хлористом метиле CH_2Cl_2 и помещались в кюветный отсек флуориметра.

2.3. TEM, SEM и XRD характеристика

Фазовый состав наночастиц был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) (Rigaku Miniflex 600, Japan) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ с шагом сканирования 1° . Полученные дифрактограммы сопоставлялись с базой данных ICDD (International Centre for Diffraction Data). Размеры и морфология синтезированных нанокристаллов исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM)

Tecnai Osiris. Фотографии одномодового полимерного волновода с нанокристаллами были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия).

2.4. Измерения квантового выхода наночастиц

Для измерения квантового выхода фотолюминесценции наночастиц использовалась экспериментальная установка на основе интегрирующей сферы (Labsphere, USA), стенки которой покрыты рассеивающим материалом Spectrafect с низким коэффициентом поглощения в диапазоне от 300 до 2000 nm. Для возбуждения фотолюминесценции наночастиц использовался полупроводниковый лазер ATC с длиной волны 975 nm (Semiconductor Devices, Russia). Коллимированное излучение от полупроводникового лазера направлялось в заполненную коллоидным раствором наночастиц в декалине кварцевую кювету, расположенную в центре интегрирующей сферы. Между коллиматором лазерного излучения и сферой устанавливались нейтральные светофильтры, что позволяло изменять интенсивность возбуждения образца.

В качестве фотоприемника для регистрации фотолюминесценции наночастиц и рассеянного лазерного излучения использовалась InGaAs-камера (Hamamatsu C10633-23, Japan). Диапазон спектральной чувствительности камеры 900–1700 nm. Камера монтировалась на выходной фланец интегрирующей сферы с возможностью установки перед камерой полосовых интерференционных фильтров (Semrock, USA), подавляющих длину волны возбуждения наночастиц.

Экран внутри интегрирующей сферы обеспечивал попадание на матрицу камеры только рассеянного от стенок сферы фотолюминесцентного сигнала, исключая прямые отражения и блики лазерного луча на длине волны 975 nm. Лазерное излучение, прошедшее через образец, выводилось из сферы через фланец, соосный с входным фланцем. За выходным фланцем устанавливался фотоприемник PM10 (Coherent, USA) для оценки поглощенной образцом мощности лазерного излучения. После калибровки проводились измерения квантового выхода стоксовой фотолюминесценции синтезированных наночастиц, который определялся в спектральном диапазоне 1400–1700 nm как

$$\eta = P_{\text{em}}/P_{\text{abs}} [\text{W} \cdot \text{W}^{-1}] \cdot 100\%,$$

где P_{em} — испущенная мощность в диапазоне от 1400 до 1700 nm, P_{abs} — поглощенная мощность на длине волны 975 nm.

2.5. Изготовление волноводов

Для изготовления волновода с включениями наночастиц использовались фоторезист SU-8 2005 (Microresist, Germany) и термопластичный полимер полистирол (Полинефтехим, Россия).

Фоторезист SU-8 применялся для изготовления световедущих жил волновода, а из полистирола изготавливался покрывной слой. Показатель преломления световедущей жилы из SU-8 на длине волны 1530 nm $n_1 = 1.5705$, показатель преломления оболочки из полистирола $n_2 = 1.5646$. В качестве подложки использовалась кремневая пластина (ООО „ВЭИ“) с оксидным слоем толщиной $\sim 3.7 \mu\text{m}$ и показателем преломления $n_{\text{SiO}_2} = 1.444$ (1530 nm). Оксидный слой выступал в качестве подслоя с более низким показателем преломления, чем у световедущей жилы.

Для создания нанокompозитного материала световедущих жил волновода наночастицы NaLuF_4 , Yb^{3+} , Er^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ массой 0.005 g диспергировались в 2 g толуола. Полученный раствор подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 3 h и затем смешивали с 5 mL мономера SU-8 2005. В процессе изготовления волнопроводов растворитель упаривался. Итоговая концентрация наночастиц в фоторезисте SU-8 2005 составляла $\sim 0.12 \text{ wt.}\%$.

Для формирования полимерных волнопроводов из жидких фотокомпозиций методом контактной УФ литографии применялся четырехступенчатый процесс. Первый этап включал подготовку адгезионного слоя на кремневой пластине в плазме низкого давления (Deiner electronic, Germany). На адгезионный слой методом спин-коутинга наносился буферный слой из полистирола, растворенного в хлорбензоле. Толщина буферного слоя составляла $40 \mu\text{m}$. Далее фоторезист Su-8 2005 с введенными наночастицами наносился на буферный слой из полистирола. Регулируя скорость вращения подложки на установке спин-коутинга, добивались толщины нанесения фоторезиста в $5 \mu\text{m}$. Затем образец выдерживался 20 min при температуре 85°C , чтобы удалить растворитель из полученной пленки. Второй этап необходим для формирования световедущих каналов методом контактной фотолитографии. На поверхность кремниевой пластины с нанесенными слоями полимера и фоторезиста накладывался фотошаблон. Через фотошаблон фоторезист освещался УФ излучением, которое запускает процесс сшивки SU-8. После экспонирования проводился третий этап — процедура промывки растворителем. В результате несшитый фоторезист удалялся с поверхности подложки. На последнем этапе полученные волнопроводы закрывались слоем полистирола. Скальвая кремниевую пластину с волноводами, достигали необходимой длины образца. Перед введением в волнопроводы лазерного излучения торец скола полировался.

2.6. Система визуализации с отложенной регистрацией фотолюминесценции

Для получения изображений от нанокристаллов в диапазоне 1000–1700 nm использовалась экспериментальная установка, работающая в транслюминесцентном режиме. Образец, содержащий наночастицы NaLuF_4 ,

Yb^{3+} , Er^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$, облучался расходящимся лучом на длине волны 975 nm от полупроводникового лазера ATC Laser (Semiconductor devices, Россия). Запись изображения проводилась с помощью InGaAs-камеры (Hamamatsu C10633-23, Japan). Реализация режима отложенной регистрации производилась посредством синхронизации сигнала с механического прерывателя — чоппера MC2000B (Thorlabs, США), расположенного между объективом камеры и ПЗС-матрицей камеры, с возбуждающим фотолюминесценцию импульсным лазерным излучением. В момент перекрытия матрицы камеры вращающимся диском прерывателя образец, содержащий наночастицы, освещается лазерным излучением. Затем при прохождении открытого сегмента вращающегося диска перед матрицей камеры происходит отключение полупроводникового лазера для бесфоновой регистрации фотолюминесцентного сигнала от наночастиц. То есть возбуждение наночастиц и регистрация сигнала фотолюминесценции происходят в противофазе. Посредством настройки фазы и скорости вращения диска прерывателя, производимых с помощью генератора импульсов Г5-54 (СССР), удавалось добиться подавления паразитной лазерной засветки образца для наблюдения только за длительной фотолюминесценцией от наночастиц с максимумом на длине волны 1530 nm.

3. Результаты

3.1. Характеризация наночастиц

Наночастица состоит из кристаллической матрицы, а также ионов лантаноидов трех типов. Ион первого типа — сенсibilизатор, способен эффективно поглотить фотон с длиной волны 970–980 nm и перейти из основного в возбужденное метастабильное состояние. В наночастице возможен безызлучательный резонансный перенос энергии между возбужденным ионом-сенсibilизатором и ионом второго типа — активатором. Безызлучательная передача энергии от возбужденного сенсibilизатора к активатору приводит к возбуждению ионов активатора в метастабильное состояние. Для того чтобы исключить последовательное заселение более высоколежащих энергетических состояний иона активатора к системе необходимо добавить ион третьего типа — ограничитель, который способен ускорить процесс заселения более низколежащего энергетического состояния иона активатора. Излучательная релаксация состояния активатора приводит к стоксовой фотолюминесценции. Этот многоступенчатый процесс в наночастицах необходим для того, чтобы подавить процесс ап-конверсии с целью увеличения квантовой эффективности в стоксовом канале фотолюминесценции. Эффективность этого процесса определяется неорганической кристаллической матрицей, концентрацией лантаноидов в матрице, перекрытием спектров испускания и поглощения ионов [2]. Ион Yb^{3+} является одним из наиболее эффективных сенсibilизаторов с поглощением в окрестности длины

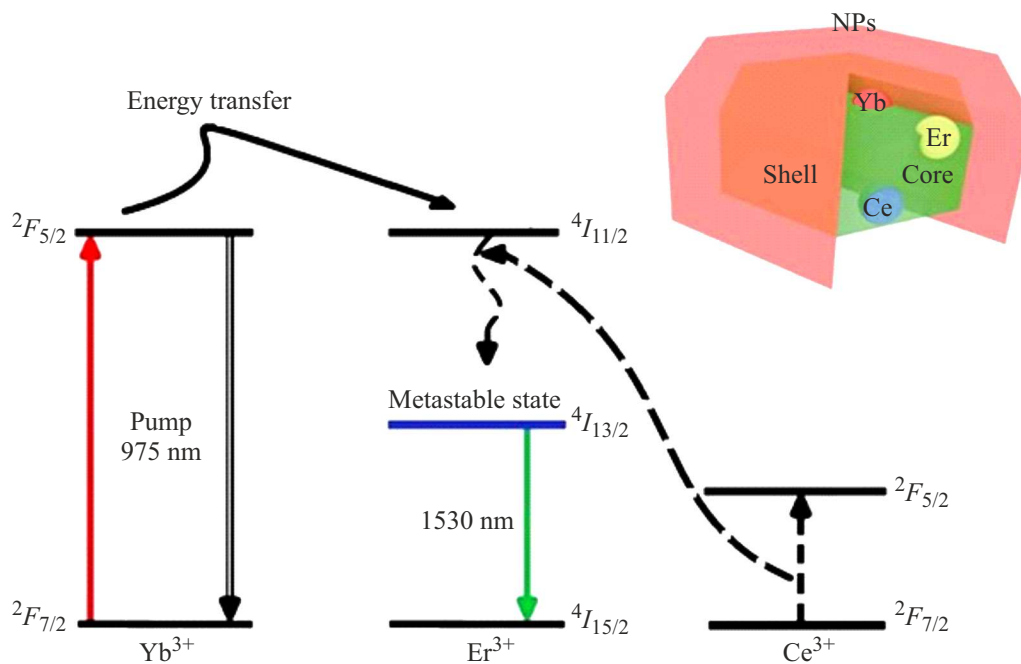


Рис. 1. Схематическое изображение отдельной кристаллической наночастицы со структурой ядро/оболочка, легированной ионами $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$, и схема энергетических уровней, объясняющая механизм фотолюминесценции наночастиц. Ион Yb^{3+} резонансно поглощает излучение на длине волны 975 нм и переходит в возбужденное состояние. Возбужденный ион Yb^{3+} безызлучательно передает энергию на близлежащий ион Er^{3+} , переводя его в возбужденное состояние $^4I_{11/2}$. Ион Ce^{3+} за счет безызлучательной передачи энергии способен девозбудить ион Er^{3+} до состояния $^4I_{13/2}$, что позволяет ограничить квантовую систему для возбуждения более высоколежащих состояний иона Er^{3+} . Таким образом, в наночастице, одновременно легированной ионами $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$, преимущественно реализуется фотолюминесценция со стоксовым сдвигом в окрестности 1530 нм.

волны 975 нм. В качестве ионов активатора используют ионы Er^{3+} , обеспечивающие фотолюминесценцию в окрестности длины волны 1530 нм, а для резонансного расселения их возбужденных состояний применяются ионы Ce^{3+} [29]. На рис. 1 представлены схематическое изображение отдельной наночастицы и энергетическая диаграмма для трехвалентных ионов иттербия, эрбия и церия в кристаллической матрице.

Фотон на длине волны 975 нм поглощается ионом Yb^{3+} , переводя его в возбужденное состояние $^2F_{5/2}$. В результате безызлучательной резонансной передачи энергии внутри отдельной кристаллической наночастицы заселяется уровень $\text{Er}^{3+} \ ^4I_{11/2}$ с возможностью последующего возбуждения вышележащих энергетических состояний. Ионы Ce^{3+} способны резонансно расселить энергетические состояния ионов Er^{3+} выше состояния $^4I_{13/2}$. В результате ионы церия выступают в роли ионов ограничителей, препятствующих процессу ап-конверсии в наночастице. Таким образом, в наночастицах, легированных ионами $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$, достигается максимальная эффективность возбуждения с последующим радиационным распадом на длине волны 1530 нм.

Для экранирования ионов в нанокристалле от внешних тушащих факторов и снижения влияния поверхностных дефектов необходимо создавать инертную оболочку на поверхности наночастиц [25]. Создание инертной кристаллической оболочки на поверхности наночастиц

толщиной более 5 нм позволяет избежать оттока энергии возбуждения, что, как следствие, увеличивает их квантовую эффективность.

Методом высокотемпературного разложения трифтороацетатов в бескислородной среде был синтезирован ряд нанокристаллов с различными фторидными матрицами $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$. Полученные наночастицы для улучшения их фотолюминесцентных свойств были дополнительно покрыты инертными кристаллическими оболочками, соответствующими кристаллической матрице ядра. В результате были получены узкодисперсные наночастицы со структурой ядро/оболочка. Размеры и морфология нанокристаллов охарактеризовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ). Фазовый состав наночастиц был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ с шагом сканирования 1° . На рис. 2 представлены ТЕМ-фотографии, гистограммы распределения синтезированных наночастиц по размеру и соответствующие спектры XRD. Из полученных фотографий видно, что все синтезированные наночастицы имеют средний размер от 26 до 30 нм и обладают высокой монодисперсностью по размеру ± 5 нм. Сравнение полученных XRD-спектров с известными табличными данными (ICDD PDF 00-027-0726 и 00-064-0156) позволя-

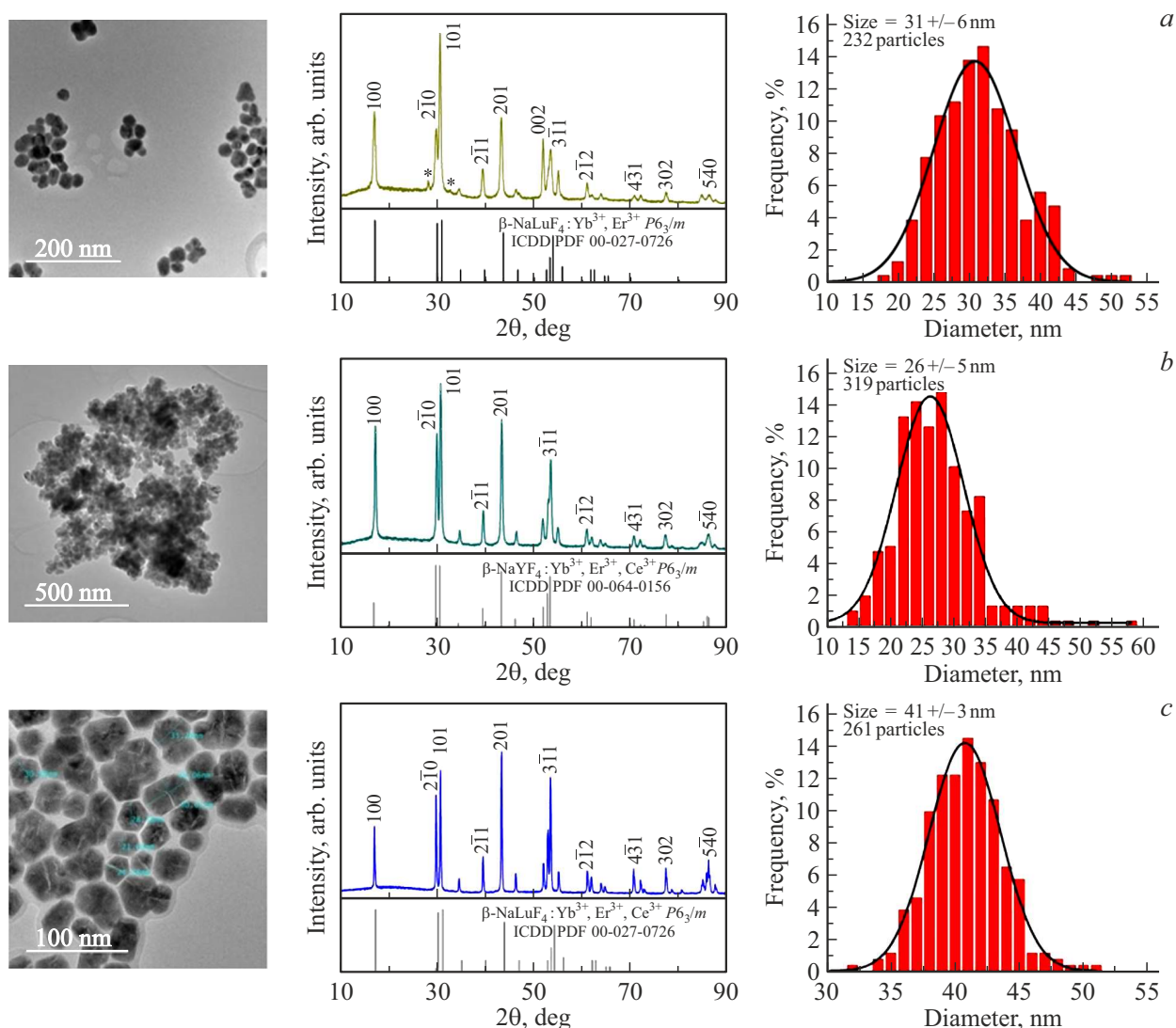


Рис. 2. ТЕМ-фотографии синтезированных наночастиц со структурой ядро/оболочка, XRD-спектры и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размеру: (а) β -NaLuF₄: Yb³⁺, Er³⁺/NaLuF₄, (б) β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺, Ce³⁺/NaYF₄ и (с) β -NaLuF₄: Yb³⁺, Er³⁺, Ce³⁺/NaLuF₄.

ет сделать вывод, что синтезированные нанокристаллы имеют гексагональную кристаллическую фазу.

На основании анализа литературных данных [3,30,31] была выбрана оптимальная концентрация редкоземельных ионов во фторидных матрицах: Yb³⁺ — 20%, Er³⁺ — 2% и Ce³⁺ — 2%. Исследование спектров фотолюминесценции наночастиц проводилось на спектрофлуориметре Fluorolog 3 (HJY, France) при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 975 nm. Спектр люминесценции, измеренный при комнатной температуре, характеризуется интенсивной линией фотолюминесценции с максимумом на длине волны 1530 nm. Из спектров и фотографий коллоидных растворов наночастиц, представленных на рис. 3, а, видно, что наибольшей интенсивность фотолюминесценции в спектральном С-диапазоне обладают наночастицы β -NaLuF₄: Er³⁺, Yb³⁺, Ce³⁺/NaLuF₄. Измерение

абсолютного квантового выхода фотолюминесценции синтезированных наночастиц в диапазоне длин волн 1400–1700 nm было проведено с использованием интегрирующей сферы.

Зависимости измеренных значений квантового выхода коллоидных растворов наночастиц в декалине от плотности мощности возбуждающего излучения на длине волны 975 nm представлены на рис. 3, б. Значения квантового выхода люминесценции образцов при плотности мощности возбуждающего излучения 0.6 W/cm² изменялись от 17 до 27.5%. Применение матрицы β -NaLuF₄ по сравнению с β -NaYF₄, признанной „стандартом“ для ап-конвертирующих наночастиц, позволило увеличить квантовый выход ФЛ с 22 до 27.5%. Введение в матрицу нанокристалла ионов церия позволило увеличить эффективность перехода ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} на 10% благодаря подавлению эффекта ап-конверсии в наночастицах.

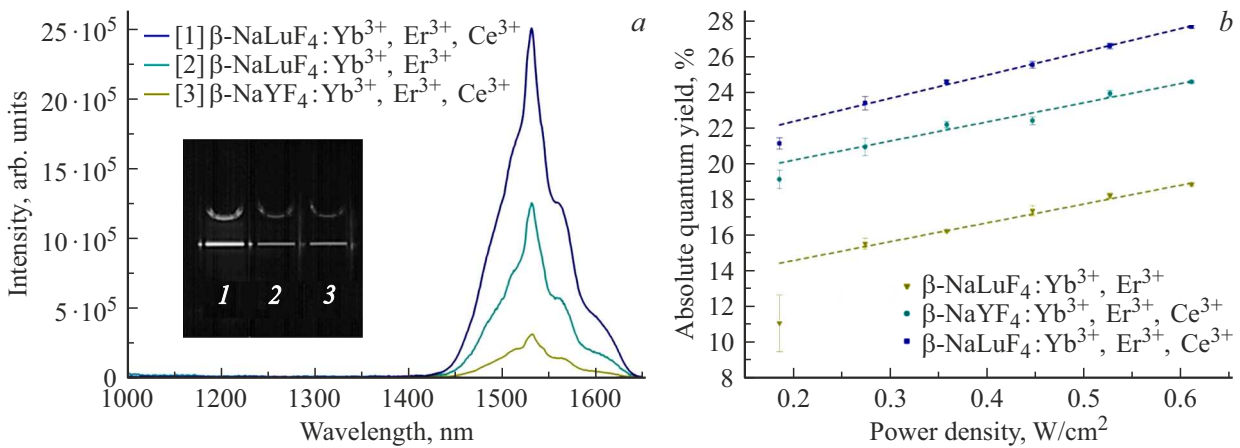


Рис. 3. (а) Спектр фотолюминесценции синтезированных наночастиц при возбуждении лазерным излучением на длине волны 975 nm. В спектре фотолюминесценции наночастиц регистрируется интенсивная линия перехода $\text{Er}^{3+} \ ^4I_{13/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$ с максимумом на длине волны 1530 nm. На вставке представлена фотография коллоидов наночастиц (1 — $\beta\text{-NaLuF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$, 2 — $\beta\text{-NaLuF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{NaLuF}_4$, 3 — $\beta\text{-NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaYF}_4$), полученная с использованием InGaAs-камеры, детектирующей сигнал в диапазоне от 1000–1700 nm. (б) Зависимости квантового выхода наночастиц на длине волны 1400–1700 nm от плотности мощности возбуждающего фотолюминесценцию излучения с длиной волны 975 nm.

3.2. Волноводный усилитель для телекоммуникационного С-диапазона длин волн

Волоконные эрбиевые усилители, изобретенные в 90-х годах прошлого века, широко используются в современных волоконно-оптических линиях связи. Недостатком таких усилителей является их длина (8–12 м), обусловленная относительно низкой концентрацией ионов эрбия в кварцевой матрице [32]. В настоящее время в связи с развитием интегральной оптики актуальной является задача создания компактных волноводных усилителей для телекоммуникационного С-диапазона длин волн (1525–1565 nm), которые могут быть интегрированы в различные фотонные устройства [33]. Одним из наиболее перспективных подходов к созданию компактных волноводных усилителей на $1.5 \mu\text{m}$ является внедрение фторидных нанокристаллов, солегированных ионами $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, в полимерный волновод [34,35].

Наночастицы $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ были использованы для создания полимерного волноводного усилителя для телекоммуникационного С-диапазона. Для этого наночастицы $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ были диспергированы в коммерческом фоторезисте SU-8 в концентрации 0.12 wt.%. Фоторезист SU-8 обладает высокой степенью оптической прозрачности в диапазоне длин волн 1.3–1.5 μm [35]. Из полученного нанокомпозитного материала методом контактной фотолитографии на кремневой пластине с оксидным слоем были изготовлены полимерные волноводы. Оболочка волноводов формировалась из термопластичного полистирола. Ширина световедущих жил полимерных волноводов составляла 8 μm , высота 4 μm , длина волноводов в массиве 15 mm (рис. 4,а). Для оценки оптических

потерь в волноводе, содержащем включения наночастиц, был использован метод последовательного среза [36].

В качестве источника сигнала для измерения потерь использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 850 nm. Излучение лазера заводилось через полированный торец волновода с помощью оптического волокна с размером сердцевины 5.4 μm , к выходному торцу волновода также присоединялось оптическое волокно. Выходной сигнал, прошедший через всю длину нанокомпозитного волновода регистрировался измерителем мощности сигналов скоростного осциллографа (DTG 5334 Tektronix, USA). Последовательным скальванием полимерного волновода на длину ~ 2 mm и последующим измерением интенсивности прошедшего сигнала на длине волны 850 nm было установлено, что коэффициент затухания составляет ~ 0.36 dB/cm, а коэффициент потерь на ввод-вывод излучения $K = 0.61$. На рис. 4, б представлена фотография торца массива полимерных волноводов, где по одному из волноводов распространяется свет с длиной волны 1530 nm с локализацией моды внутри световедущей жилы.

Оптическое усиление измерялось в попутном направлении с помощью экспериментальной установки, представленной на рис. 4,с. Коэффициент усиления в волноводном усилителе измерялся с использованием перестраиваемого полупроводникового лазера Santec TSL-550 в качестве источника сигнала и непрерывного лазерного диода с длиной волны 975 nm в качестве источника накачки наночастиц, подключенных к световедущей жиле волновода. Для объединения входного оптического сигнала и излучения накачки использовался мультиплексор WDM 980/1550 nm. Выходной усиленный сигнал собирался с торца волновода через одномодовое волокно (Thorlabs 980/1550) с размером световедущей

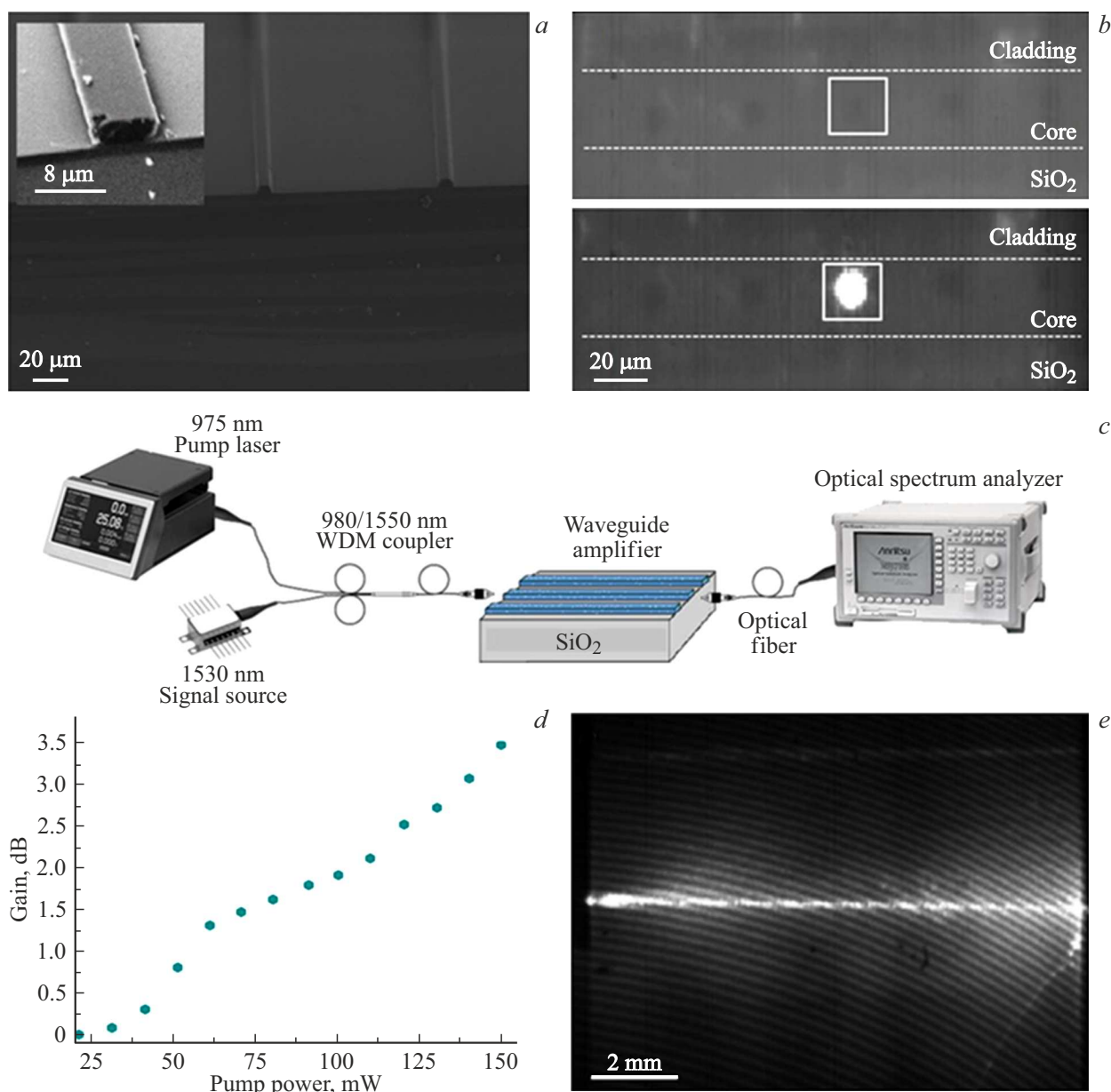


Рис. 4. (a) SEM-микроскопия массивов одномодовых нанокompозитных полимерных волноводов с включениями нанокристаллов $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ до их закрытия слоем из полистирола. На вставке представлена увеличенная фотография, демонстрирующая торец волновода. (b) Микрофотография торца массива полимерных волноводов на кремневой подложке после закрытия их полистиролом без ввода излучения (сверху) и с вводом лазерного излучения на длине волны 1530 нм (снизу). (c) Схема экспериментальной установки для измерения оптического усиления в волноводном усилителе. (d) Оптическое усиление сигнала на длине волны 1530 нм в полимерном одномодовом волноводе длиной 1.5 см в зависимости от мощности накачки на длине волны 975 нм. (e) Полимерный одномодовый волноводный усилитель на кремневой подложке, вид сверху.

жилы $5.4 \mu\text{m}$, которое в свою очередь связывалось с анализатором оптического спектра Anritsu MS9710A. Усиление сигнала с длиной волны 1530 нм в волноводе рассчитывалось по формуле

$$G = 10 \lg \frac{I_{\text{signal+pump}} - I_{\text{pump}}}{I_{\text{signal}}},$$

где $I_{\text{signal+pump}}$ — интенсивность усиливаемого сигнала на выходе из волновода при включенной накачке,

I_{pump} — интенсивность на выходе при отсутствии усиливаемого сигнала, I_{signal} — интенсивность сигнала на выходе в волновод в отсутствие накачки.

Из рис. 4, d видно, что введение наночастиц $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ в полимерный волновод обеспечивает усиление сигнала на длине волны 1530 нм. При мощности накачки 150 мВт в волноводном полимерном усилителе ($8 \times 4 \mu\text{m}$, длина 1.5 см) коэф-

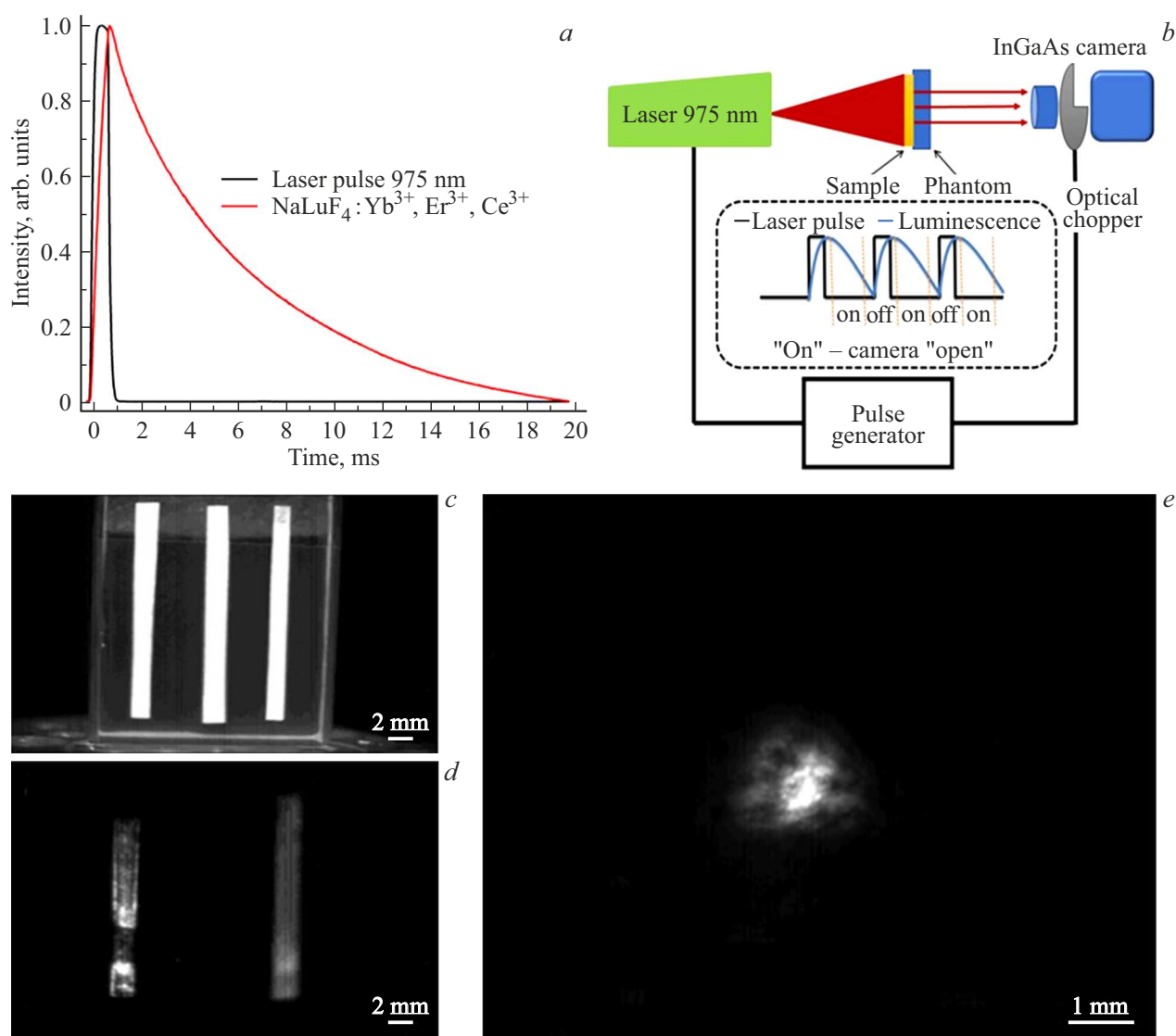


Рис. 5. (a) Кинетика фотолуминесценции наночастиц $\text{NaLuF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{NaLuF}_4$ на длине волны 1530 нм при возбуждении лазерным импульсом с длительностью 1 мс (красная кривая — кинетика распада перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в Er^{3+} , черная кривая — лазерный импульс 975 нм). (b) Схема системы визуализации с отложенной регистрацией сигнала фотолуминесценции от наночастиц. На вставке представлена синхронизация временных окон возбуждения лазерными импульсами и открытия матрицы камеры. Подстройка синхронизации импульса лазерного возбуждения и регистрации InGaAs-камеры с использованием тестовых полосок: (c) отсутствие синхронизации, (d) достижение синхронизации. (e) Визуализация точечного маркера из-под слоя биоткани.

коэффициент усиления на длине волны 1530 нм составил 2.3 дБ/см.

Таким образом, применение данного класса наночастиц позволяет создавать компактные волноводные усилители из полимерных фоторезистов с использованием стандартной технологии фотолитографии.

3.3. Визуализация наночастиц в режиме отложенной регистрации

Совершенствование методов биовизуализации требует перехода на новый класс маркеров с длиной волны флуоресценции, лежащей в ближней ИК области спектра. Переход оправдан из-за более низкого коэффици-

ента светорассеяния биотканей в диапазоне от 1000 до 1700 нм по сравнению с диапазоном спектра до 1000 нм. Поэтому активно разрабатываются и синтезируются новые органические флуорофоры, край флуоресценции которых частично захватывает ближний ИК диапазон спектра. В качестве примера можно привести краситель индоцианин зеленый (ICG) и его производные, которые используются в клинической практике [37]. Однако плохая химическая стабильность и растворимость, а также крайне низкий квантовый выход люминесценции существенно ограничивают возможности биоприменений органических красителей [38]. Создание неорганических наномаркеров, способных флуоресцировать в ближней

ИК области спектра, чрезвычайно важно для развития метода флуоресцентной визуализации [39].

Обычно для регистрации фотолюминесцентного сигнала используется метод спектральной фильтрации длины волны возбуждения и люминесценции наномаркеров. В случае наночастиц с длительным временем жизни возбужденного состояния применим метод отложенной регистрации [40]. Одним из преимуществ данного метода является возможность регистрации сигнала фотолюминесценции в широком диапазоне спектра, зависящего лишь от спектральной чувствительности камеры. Следует отметить, что временная селекция способна обеспечить полное разделение изображения единичных молекулярных меток от паразитных сигналов [41].

Была создана специализированная система визуализации, способная регистрировать сигналы фотолюминесценции от наномаркеров в ближнем ИК диапазоне спектра (рис. 5, *b*). В установке для регистрации сигнала фотолюминесценции от наночастиц использовалась InGaAs-камера. Система является транслюминесцентной, т.е. источник, возбуждающий фотолюминесценцию наночастиц, и приемник, детектирующий сигнал, находятся по разные стороны от исследуемого объекта. Расходящийся лазерный луч равномерно засвечивал исследуемый объект на длине волны 975 nm. В качестве маркеров были использованы наночастицы NaLuF₄: Yb³⁺, Er³⁺, Ce³⁺/NaLuF₄, обладающие наибольшим квантовым выходом люминесценции. Время жизни возбужденного состояния ионов Er³⁺ (⁴I_{13/2}) составило 8.1 ms (рис. 5, *a*). Длительное время жизни перехода ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} позволило использовать в системе отложенной регистрации оптико-механический прерыватель (чоппер). Прерыватель устанавливался между объективом и InGaAs-матрицей, максимальная частота модуляции 200 Hz. С помощью генератора импульсов достигалась синхронизация временных окон импульсного возбуждения с длиной волны 975 nm и регистрации сигнала фотолюминесценции на длине волны с максимумом 1530 nm. Задержка синхроимпульса позволяла затухнуть лазерному излучению и фоновым сигналам с короткими временами жизни до того, как будет получен сигнал люминесценции от наночастиц. Время открытия InGaAs-матрицы оптомеханическим модулятором составляло 750 μs при временном окне регистрации сигнала 15 μs, что позволяло детектировать практически полностью полезный сигнал флуоресценции от наномаркеров без применения устройств спектральной фильтрации.

Для настройки временных окон синхронизации системы проводили эксперимент по регистрации сигнала от трех бумажных полосок, две из которых были пропитаны наночастицами (рис. 5, *c, d*). В случае отсутствия требуемой синхронизации между импульсом лазерного возбуждения и сигналом люминесценции на изображении с InGaAs-камеры регистрировались три маркера (рис. 5, *c*). При достижении искомой синхронизации лазерный импульс возбуждения успевал затухнуть

полностью, и на изображении визуализировались лишь маркеры, пропитанные наночастицами (рис. 5, *d*).

Была продемонстрирована возможность визуализации наночастиц из-под слоя биоткани. Для этого наночастицы вводились в полимер, из которого изготавливался точечный маркер диаметром 500 μm. Маркер вводился в куриное бедро на глубину 4 mm. На рис. 5, *e* представлена визуализация точечного маркера в ближнем ИК диапазоне спектра в режиме отложенной регистрации. Таким образом, было показано, что применение данного класса наночастиц позволяет реализовать режим отложенной регистрации в ближней ИК области спектра, расширяя возможности методов визуализации биологических объектов.

4. Заключение

Методом термического разложения прекурсоров были синтезированы узкодисперсные наночастицы NaRF₄ (R = Y, Lu), солегированные ионами Yb³⁺, Er³⁺, Ce³⁺. Спектр фотолюминесценции наночастиц при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 975 nm, измеренный при комнатной температуре, характеризуется интенсивной линией с максимумом на длине волны 1530 nm. Прямыми измерениями квантового выхода люминесценции было показано, что наибольшей эффективностью обладают наночастицы со структурой ядро/оболочка вида NaLuF₄:Yb³⁺, Er³⁺, Ce³⁺/NaLuF₄. Эффективность квантового выхода перехода ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} Er³⁺ была оценена в 28% при интенсивности возбуждения 0.6 W/cm².

Наночастицы были использованы для создания полимерного волноводного усилителя телекоммуникационного С-диапазона. Методом контактной фотолитографии из фоторезиста SU-8 (с введенными наночастицами) были сформированы световедущие жилы волноводного усилителя с поперечными размерами 8 × 4 μm. Оболочка световедущих жил формировалась из полистирола. При мощности накачки 150 mW на длине волны 975 nm в волноводе длиной 1.5 cm был получен коэффициент усиления 2.3 dB/cm на длине волны 1530 nm. Высокая квантовая эффективность синтезированных нанокристаллов и длительное время жизни ~ 8 ms перехода ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} позволило реализовать систему бесфоновой оптической визуализации с временной задержкой, в которой для разделения лазерного возбуждения и сигнала фотолюминесценции использовался оптико-механический прерыватель.

С использованием InGaAs-камеры была продемонстрирована возможность визуализации наночастиц на длине волны 1530 nm из-под слоя биоткани в 4 mm.

Благодарности

Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ФНИЦ „КиФ“ РАН: А.В. Кошелеву за помощь в снятии и

расшифровки XRD-спектров наночастиц, И.О. Горячуку за помощь в измерении квантового выхода люминесценции наночастиц.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: Соглашение № 075-15-2021-1357 в части „создания волноводного усилителя для телекоммуникационного С-диапазона длин волн“ и Российского научного фонда (Project No. 21-79-10384) в части „Визуализация наночастиц в ближнем ИК-диапазоне спектра“. В части „синтеза наночастиц и исследования их фотolumинесцентных свойств“ статья подготовлена в рамках работы по теме „Лазерные технологии для биомедицинских приложений“ (№ 12212260055-2) по государственному заданию Министерства просвещения Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

Список литературы

- [1] D. Hao, D. Shuo-Ren, Z. Xiao-Yu, L. Guang-Ming, S. Ling-Dong, L. Lin-Dong, Z. Pei-Zhi, Z. Chao, Y. Chun-Hua. *Chem. Rev.*, **115**, 10725–10815 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00091
- [2] D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Kovalchuk, V.Y. Panchenko. *Nanotechnol. Russia*, **15**, 655–678 (2020). DOI: 10.1134/S1995078020060117
- [3] Y. Zhong, H. Dai. *Nano Res.*, **13**, 1281–1294 (2020). DOI: 10.1007/s12274-020-2721-0
- [4] A.N. Generalova, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **245**, 1–19 (2017). DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.006
- [5] G. Liu. *Springer Series in Materials Science*, **83**, 1–94 (2005). DOI: 10.1007/3-540-28209-2_1
- [6] A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys. *Nanoscale*, **8** (27), 13099–13130 (2016). DOI: 10.1039/C5NR08477F
- [7] F. Wang. *Chem. Soc. Rev.*, **38** (4), 976 (2009). DOI: 10.1039/B809132N
- [8] L.C. Ong. *Lumin.*, **25** (4), 290–293 (2010). DOI: 10.1007/s13404-017-0221-0
- [9] E.A. Grebenik, A.B. Kostyuk, S.M. Deyev. *Russian Chem. Rev.*, **85** (12), 1277 (2016). DOI: 10.1070/RCR4663
- [10] M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, I. Hyppänen, T. Soukka, U. Resch-Genger. *Nanoscale*, **9** (28), 10051–10058 (2017). DOI: 10.1039/C7NR02449E
- [11] E.V. Khaydukov, K.E. Mironova, V.A. Semchishen, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, D.A. Khochenkov, E.V. Stepanova, O.I. Lebedev, A.V. Zvyagin, S.M. Deyev, V.Ya. Panchenko. *Sci. Rep.*, **6**, 35103 (2016). DOI: 10.1038/srep35103
- [12] S. Kuznetsov, Yu. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov. *J. Mat. Chem. C*, **6** (3), 598–604 (2018). DOI: 10.1039/c7tc04913g
- [13] E. Madirov, S.V. Kuznetsov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, Th. Bergfeldt, D. Hudry, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 3493–3503 (2021). DOI: 10.1039/D1TC00104C
- [14] E. Downing. *Science*, **273** (5279), 1185–1189 (1996). DOI: 10.1126/science.273.5279.118
- [15] R. Deng. *Nature Nanotechnology*, **10**, 237–242 (2015). DOI: 10.1038/nnano.2014.317
- [16] M. Kumar. *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 2431–2435 (2010). DOI: 10.1016/j.bios.2010.03.038
- [17] K.K. Green, W. Janina, F. Shuang. *Scientific Reports*, **7**, 762 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-00869-3
- [18] E.V. Khaydukov, V.V. Rocheva, K.E. Mironova. *Nanotechnol. Russia*, **10**, 904–909 (2015). DOI: 10.1134/S1995078015060051
- [19] J.M. Meruga, W.M. Cross, P.S. May, Q. Luu, G.A. Crawford, J.J. Kellar. *Nanotechnology*, **23** (39), 395201 (2012). DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395201
- [20] S.Y. Hao, D. Shang, H. Li, C. øAgren, C. Yang, G. Chen. *Nanoscale*, **9** (6), 6711–6715 (2017). DOI: 10.1039/C7NR01008G
- [21] V.V. Rocheva, A.V. Koroleva, A.G. Savelyev, K.V. Khaydukov, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, A.E. Guller, V.A. Semchishen, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov. *Scientific Reports*, **8**, 3663 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0
- [22] Q. Zhan, H. Liu, B. Wang, Q. Wu. *Nature Commun.*, **8**, 1058 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-01141-y
- [23] E.V. Khaydukov, V.A. Semchishen, A.V. Zvyagin. *Opt. Lett.*, **40** (7), 1169–1172 (2015). DOI: 10.1364/OL.40.001169
- [24] M. Wang, Y. Zhu, C. Mao. *Langmuir*, **31**, 7084–7090 (2015). DOI: 10.1021/la204015m
- [25] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen. *Chem. Rev.*, **114** (10), 5161–5214 (2014). DOI: 10.1021/cr400425h
- [26] X. Chen, Y. Zhu, D. Zhou, W. Xu, J. Zhu, G. Pan, Z. Yin, H. Wang. *J. Mater. Chem.*, **5**, 2451 (2017). DOI: 10.1039/C2JM34273A
- [27] I.V. Krylov, R.A. Akasov, V.V. Rocheva, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V. Nechaev, N.V. Melnikova, A.A. Dmitriev, A.V. Ivanov, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov. *Front. Chem.*, **8**, 295 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.00295
- [28] D. Wang, P. Ma, J. Zhang, Y. Wang. *ACS Applied Energy Materials*, **1** (2), 447–454 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.7b00093
- [29] Y. Zhong, Z. Ma, S. Zhu. *Nat. Commun.*, **8**, 737 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00917-6
- [30] X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin. *Opt. Mater. Express*, **3**, 270–277 (2013). DOI: 10.1364/OME.3.000270
- [31] C. Cao, Y. Xie, S.-W. Li, C. Hong. *Nanomaterials*, **11**, 2676 (2021). DOI: 10.3390/nano11102676
- [32] R.G. Smart, J.L. Zyskind, D.J. DiGiovanni. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **5** (7), 770–773 (2002). DOI: 10.1364/JOSAB.21.000739
- [33] H. Gao, H. Li, G.F.R. Chen. *Sci. Rep.*, **11**, 21292 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-00805-6
- [34] X. Zhai. *Opt. Mater. Express*, **3**, 270–277 (2013). DOI: 10.1364/AO.53.006148

- [35] P.C. Zhao, M.L. Zhang, T.J. Wang, X.Y. Liu, X.S. Zhai, G.S. Qin, W.P. Qin, F. Wang, D.M. Zhang, *J. Nanomater.*, **2014**, 153028 (2014). DOI: 10.1155/2014/153028
- [36] A.Q. Quang, R. Hierle, J. Zyss, I. Ledoux, G. Cusmai, R. Costa, A. Barberis, S.M. Pietralunga. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 141124 (2006). DOI: 10.1063/1.2360179
- [37] C. Alius, S. Oprescu, C. Balalau, A. Elena Nica. *J. Clin. Invest. Surg.*, **3**, 1–8 (2018). DOI: 10.25083/2559.5555/31.18
- [38] H.M. Gil, T.W. Price, K. Chelani, J.-S.G. Bouillard, S.D.J. Calaminus, G.J. Stasiuk. *iScience*, **24**, 102189 (2021). DOI: 10.1016/j.isci.2021.102189
- [39] W. Li, G. Zhang, L. Liu. *Front Bioeng. Biotechnol.*, **26** (9), 768927 (2021). DOI: 10.3389/fbioe.2021.768927.
- [40] E.V. Khaydukov, K.N. Boldyrev, K.V. Khaydukov, I.V. Krylov, I.M. Asharchuk, A.G. Savelyev, V.V. Rocheva, D.N. Karimov, A.V. Nechaev, A.V. Zvyagin. *Opt. Spectrosc.*, **126**, 95–101 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19010077
- [41] J. Yuan, G. Wang. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **25** (5), 490–500 (2006). DOI: 10.1016/j.trac.2005.11.013