

Управление временем жизни фотолюминесценции квантовых точек путем инжиниринга структуры их оболочек

© П.С. Самохвалов^{1,2}✉, А.В. Караулов³, И.Р. Набиев^{2,3,4}

¹ Лаборатория нано-биоинженерии, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (Московский инженерно-физический институт), 115409 Москва, Россия

² ЛИФТ-Центр, Сколково, 121205 Москва, Россия

³ Лаборатория иммунопатологии, Кафедра клинической иммунологии и аллергологии Сеченовского университета, 119992 Москва, Россия

⁴ Лаборатория по исследованиям в области нанонаук, LRN-EA4682, Университет Реймса, Шампань-Арденны, 51100 Реймс, Франция

✉ e-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.

В окончательной редакции 20.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Полупроводниковые нанокристаллы — квантовые точки (КТ), имеют выдающиеся характеристики фотолюминесценции (ФЛ): квантовый выход ФЛ, достигающий 100%, малую ширину полосы испускания ФЛ и высокую яркость излучения. Благодаря этим свойствам КТ имеют большие перспективы применения в оптоэлектронике, квантовых технологиях и биомедицинских приложениях. Время жизни ФЛ является одной из важнейших характеристик КТ и определяющим параметром для их применимости во многих специфических областях науки и техники. Несмотря на то, что для КТ различного химического состава и структуры эта характеристика может варьироваться в широких пределах, для наиболее распространенного типа КТ на основе ядер CdSe эта величина редко превышает 30 ns. В настоящей работе предложен эффективный метод увеличения времени жизни ФЛ КТ путем создания на поверхности ядер CdSe градиентной оболочки, создающей потенциальную яму для возбужденных носителей зарядов. Применение такого подхода позволило изготовить КТ, имеющее среднее время жизни ФЛ около 100 ns, что более чем в три раза превосходит этот параметр для лучших образцов таких материалов, опубликованных в литературе.

Ключевые слова: полупроводниковые нанокристаллы, квантовые точки, оболочка, фотолюминесценция, флуоресценция, время жизни.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56614.5586-23

Введение

Полупроводниковые флуоресцентные нанокристаллы, или квантовые точки (КТ), являются важным объектом как фундаментальных мультидисциплинарных исследований, так и практических приложений во многих областях науки и техники. Их уникальные свойства, обусловленные проявлением эффекта размерного квантования [1,2] и малым физическим размером, включают высокие значения квантового выхода (КВ) фотолюминесценции (ФЛ), узкие спектры испускания ФЛ, возможность возбуждения ФЛ в широком спектральном окне, высокую яркость свечения, большие сечения двухфотонного поглощения, а также фотостабильность при интенсивном и длительном облучении. В настоящее время особенный прогресс наблюдается в применении КТ в оптоэлектронных приложениях, например в дисплеях и светоизлучающих диодах [3,4] и в биомедицинских приложениях [5–8]. Большой интерес представляет и возможность управления свойствами ФЛ КТ при создании на их основе гибридных плазмон-экситонных

систем [9] или при помещении их в различные типы микрорезонаторов [10,11].

Одной из основных характеристик КТ является среднее время жизни ФЛ, величина которого позволяет судить об эффективности излучательной рекомбинации, наличии процессов тушения ФЛ различной природы или наличии каналов безызлучательного переноса энергии [12]. Для различных типов КТ времена жизни ФЛ могут различаться на порядки: так, для КТ на основе ядер CdSe характерное время жизни ФЛ составляет 20–30 ns, в то время как для КТ на основе PbS эта величина может иметь значения в несколько μs [13]. Такой разброс времен жизни ФЛ может быть использован в экспериментах по время-разрешенной визуализации клеток [14], что позволяет эффективно отделить эффективный сигнал от аутофлуоресценции тканей. С другой стороны, одновременное использование в подобных экспериментах КТ различного состава может привести к побочным эффектам, связанным с различной токсичностью материалов, разницей в фотостабильности и эффективности возбуждения или свойствах поверхности [15]. В подобных экспериментах предпочтительно

использование КТ на основе одного материала, однако в этом случае регулирование времени жизни ФЛ в широких пределах зачастую становится невозможным.

В последние десятилетия стремительно развивается область квантовых технологий. Базовой единицей квантовой информации является квантовый бит (кубит), и в большинстве современных протоколов квантовой информатики используются фотонные кубиты [16]. Источники света, используемые в квантовой информатике, называемые квантовыми эмиттерами (КЭ), должны обладать определенной статистикой фотонов. Наиболее важными для идеального КЭ являются следующие характеристики: высокая чистота однофотонного излучения, неразличимость фотонов, высокая скорость работы и высокая яркость. В последнее время усилия по разработке КЭ сосредоточены на холодных атомах и ионах, сверхпроводящих цепях и твердотельных источниках, таких как излучающие центры в алмазе, а также КТ [17]. КТ являются перспективным материалом для создания однофотонных КЭ, однако наиболее эффективные с точки зрения основных оптических свойств нанокристаллы на основе ядер CdSe отличаются относительно малым временем жизни ФЛ, что делает их малоприспособными для квантовых вычислений из-за соответственно малого времени когерентности. Таким образом, возможность увеличения времени жизни ФЛ для КТ на основе ядер CdSe может существенно улучшить перспективу этих материалов в квантовых технологиях.

Ярким примером демонстрации возможности регулирования времени жизни ФЛ КТ является работа Ghosh и др. [18], в которой показано, что в системе CdSe/CdS при достижении порогового объема оболочки происходит резкое увеличение времени жизни ФЛ за счет делокализации носителей в оболочке. При этом увеличение времени жизни ФЛ приблизительно в 2 раза, как и сопутствующее ему подавление эффекта мерцания, достигается только при достижении объемом оболочки порога в $\sim 750 \text{ nm}^3$, что соответствует диаметру КТ более 11 nm.

В настоящей работе мы предлагаем альтернативный подход к контролю над временем жизни ФЛ КТ на основе ядер CdSe, который заключается в создании градиентной оболочки, создающей потенциальную „яму“ для возбужденных носителей зарядов. Такая структура оболочки делает делокализацию экситона более эффективной, чем в случае толстой оболочки с плоским потенциалом, что позволяет повысить время жизни ФЛ КТ более чем в 3 раза при объеме нанокристалла меньшем 750 nm^3 .

Экспериментальная часть

Материалы

Для синтеза КТ были использованы следующие материалы: оксид кадмия (99.5%), оксид цинка (99.99%), 1-октадецен (ОДЕ, 90%), олеиламин

(ОЛА, 70%), селен (99.5%), тиомочевина ($\geq 99.0\%$), три-н-октилфосфин (ТОФ, 97%), три-н-октилфосфин оксид (ТОФО, 99%), 2-этилгексановая кислота (2-ЭГК, 99%), трин-н-октиламин (ТОА, 98%), триглим (99%), а также безводные растворители (хлороформ, н-гексан, метилацетат). Все указанные реагенты были приобретены у Sigma-Aldrich. Н-гексадецилфосфоновая кислота (ГДФК, 97%) была приобретена у PlasmaChem GmbH. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Синтез

Детально синтез КТ структуры CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS(многослойная оболочка) (CdSe/MS) описан в работе [19]. Для изготовления таких КТ, а также КТ с градиентной оболочкой первоначально методом инъекционного синтеза в среде ОДЕ с использованием три-н-октилфосфин селенида и н-гексадецилфосфоната кадмия в качестве прекурсоров были синтезированы ядра CdSe. Далее, производили очистку синтезированных ядер от остатков прекурсоров и реакционной среды с применением метода гель-проникающей хроматографии [20], после чего ядра обрабатывали ОЛА и помещали в среду для нанесения оболочек, представляющую собой смесь ОДЕ и ОЛА в соотношении 1:1 по объему. Нарращивание оболочек производили в послойном режиме при температурах $165\text{--}180^\circ\text{C}$ с использованием раствора тиомочевины в триглиме, а также 2-этилгексаноатов цинка и кадмия в качестве прекурсоров. Добавление строго рассчитанных количеств прекурсоров для наращивания каждого слоя оболочки производили в автоматическом режиме с применением шприцевых насосов, при этом время реакции, приходящееся на каждый монослой, находилось в интервале 10–60 min. По завершении синтеза КТ выделяли из реакционной среды путем осаждения коллоидного раствора метилацетатом и последующего центрифугирования, после чего КТ дополнительно промывали различными комбинациями растворителей, а на заключительной стадии высушивали в смеси с ТОФО, выступающим в роли инертной матрицы. Для проведения измерений изготовленные образцы очищали от избытка ТОФО, после чего готовили их растворы в соответствующем растворителе.

Инструментальные методы

Регистрацию спектров поглощения и ФЛ растворов КТ проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 mm на приборах Cary 60 (Agilent, США) и Cary Eclipse (Agilent, США) соответственно. Растворы для исследований готовили в н-гексане или хлороформе. Измерение КВ ФЛ проводили относительно красителя Родамина 6Ж (КВ равен 0.95) согласно процедуре, описанной в работе [21]. Оптические плотности растворов на длине волны возбуждения при этом не превышали величину 0.1 для избежания проявления эффекта внутреннего фильтра.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена на микроскопе JEOL JEM-2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV. Образцы для микроскопии готовили путем нанесения 5 μ l раствора КТ в толуоле на медные сетки для микроскопии (200 mesh), покрытые слоями аморфного углерода и полимера Formvar.

Время-разрешенные исследования ФЛ КТ проводили на установке, включающей импульсный пикосекундный лазер с длиной волны излучения 405 nm (PicoQuant, Германия), драйвер лазера Taiko (PicoQuant, Германия), лавинный фотодиод (MPD), многоканальный регистратор электронных импульсов PicoHarp 300 (PicoQuant, Германия), монохроматор M266 (Solar Laser Systems, Беларусь), а также модульный спектрометр HR2000+ (Ocean Optics, США). Возбуждение растворов образцов в н-гексане осуществляли лазером с частотой следования импульсов 10 kHz и мощностью импульса 18 μ W. Для построения время-разрешенных спектров ФЛ сбор кривых затухания ФЛ производили при фиксированном времени накопления (15 min) и разрешении 512 ps при установке длины волны пропускания в интервале 500–650 nm с шагом 10 nm, после чего полученный набор данных подвергали математической обработке для поиска базовой линии каждой кривой. Далее проводили преобразование кинетических данных в спектры ФЛ посредством интерполяции значений интенсивности сигнала ФЛ из время-разрешенных кривых в заданный момент времени, начиная от фиксированного для всех кинетических кривых момента достижения максимума интенсивности сигнала на длине волны 560 nm, принятого за нулевое значение времени, и далее до достижения времени в 1000 ns с шагом 25 ns.

Результаты и обсуждение

Как упоминалось ранее, среднее время жизни ФЛ КТ на основе CdSe обычно не превышает 20–30 ns. Так, в работах, где сообщается об успешном синтезе КТ с КВ ФЛ, близким к 100% (например, в [22]), время жизни ФЛ составляет 32 ns. При этом при нанесении на ядра CdSe толстой градиентной оболочки $Cd_xZn_{1-x}S$ удавалось несколько повысить эту величину до 37 ns [23]. Нанесение на ядра CdSe оболочки CdS, имеющей толщину более 10 монослоев, позволяет достичь сильной делокализации возбужденных носителей зарядов между ядром и оболочкой и тем самым добиться увеличения этой характеристики [18]. В процитированной работе показано, что при превышении порогового объема оболочки в ~ 750 nm³ происходит увеличение среднего времени жизни ФЛ до значений около 65 ns, а максимальное значение этого параметра, 152 ns, было достигнуто для КТ с диаметром ядра 3.0 nm и 20 слоями оболочки CdS. Таким образом, добиться столь существенного увеличения времени жизни удастся лишь для КТ, общий диаметр которых превышает 17 nm. Крайне немаловажно и то, что переход к длительным временам жизни ФЛ

сопровождается и существенным подавлением эффекта мерцания [18].

Предложенный нами подход к увеличению времени жизни ФЛ КТ отличается от предложенных ранее в литературе и заключается в создании вокруг ядра CdSe конформной оболочки, имеющей градиентное строение с плавным изменением ее химического состава по схеме ZnS→CdS→ZnS (рис. 1, a). Мы предполагаем, что это позволит создать потенциальную яму для возбужденных носителей зарядов и тем самым замедлить их излучательную рекомбинацию. В отличие от разработанных нами ранее КТ структуры CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS(многослойная оболочка) с многослойной оболочкой ZnS/CdS/ZnS [19,24,25], где толщина каждого слоя оболочки составляла ровно один монослой соответствующего материала, в случае новых КТ величина барьерных потенциалов будет несколько меньше из-за сплавления материалов, однако объем, доступный для делокализации возбужденных носителей, будет существенно увеличен. Наконец, в дополнение к увеличенной толщине оболочки увеличению времени нахождения возбужденных носителей в делокализованном состоянии способствует и энергетическая структура оболочки (рис. 1, a), в которой между ядром и центральной частью последней создается относительно высокий потенциальный барьер, препятствующий быстрому возвращению носителей в ядро.

Для проверки нашего предположения были синтезированы ядра CdSe диаметром 2.3 nm, после чего полученный образец был разделен на две части, и на каждую из них нанесли оболочку соответствующей структуры. Образец КТ с ядром из CdSe и оболочкой ZnS/CdS/ZnS толщиной в 3 монослоя (МС) обозначен далее в тексте как CdSe/MS, а образец с градиентной оболочкой общей толщиной в 10 МС — CdSe/gr-MS. На рис. 1, b представлена микрофотография ПЭМ, изготовленных КТ CdSe/gr-MS. Полученные нанокристаллы имеют нерегулярную форму, наиболее близкую к тетраэдру, при этом средний размер КТ равен 10.7 ± 1.7 nm.

На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения и ФЛ для изготовленных материалов. Как видно из рисунка, спектры ФЛ обоих типов КТ очень близки по характеристикам: так, для образца CdSe/MS положение максимума ФЛ составляет 560 nm при полной ширине на полувысоте 47.1 nm, в то время как для образца CdSe/gr-MS эти величины равны 564 и 49.9 nm соответственно. При этом в спектрах поглощения обоих образцов видно существенное различие — хотя положение первого максимума экситонного поглощения практически совпадает для обоих образцов и составляет приблизительно 535 nm, в синей и УФ областях спектра поглощение для образца CdSe/gr-MS существенно выше, что связано с большей толщиной (и, следовательно, сечением поглощения) оболочки. Кроме того, величины КВ ФЛ для этих образцов также различны: для образца с более тонкой оболочкой CdSe/MS он составляет 93%, в то время как для образца CdSe/gr-MS эта величина

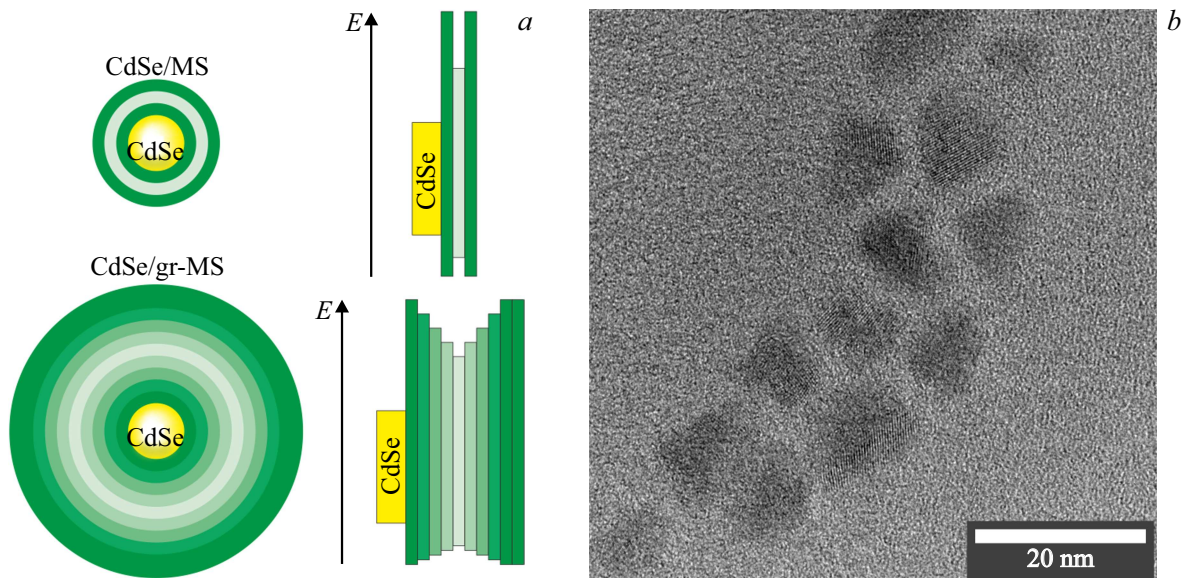


Рис. 1. Схематичное изображение строения КТ и результаты исследования КТ CdSe/gr-MS методом ПЭМ. (a) Схема строения и энергетические диаграммы КТ с ядром из CdSe и оболочкой ZnS/CdS/ZnS толщиной в 3 монослоя (CdSe/MS) и КТ с градиентной оболочкой общей толщиной в 10 монослоев (CdSe/gr-MS); (b) микрофотография ПЭМ образца КТ CdSe/gr-MS.

составляет всего 30%. Такое различие связано с тем, что синтез КТ с более толстой оболочкой продолжается в 3 раза дольше, чем в случае КТ CdSe/MS. При этом в процессе роста оболочки при относительно высокой температуре (165–180°C) может происходить спонтанный перенос зарядов между неорганической частью КТ и оболочкой лигандов или внешней средой [26], переводящий нанокристалл в неизлучающее „темное“ состояние. С увеличением времени проведения реакции происходит увеличение вероятности перехода значительной части КТ в такое состояние, а постепенное увеличение толщины оболочки, в свою очередь, снижает вероятность нейтрализации КТ в результате обратного переноса заряда. Однако следует отметить, что данная проблема не является непреодолимой в принципе и может быть решена путем оптимизации условий синтеза.

Сравнение кинетики затухания ФЛ двух типов КТ (рис. 3, a) показало, что предложенный подход позволяет существенно увеличить время жизни ФЛ КТ на основе селенида кадмия. Расчет времени жизни ФЛ КТ осуществляли посредством аппроксимации кривых затухания двух- и трехэкспоненциальными функциями вида (1)

$$I(t) = \sum_i^n A_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где n — количество экспоненциальных функций в аппроксимации, A_i — предэкспоненциальный множитель, а τ_i — характеристическое время затухания каждой экспоненциальной функции. Далее, в качестве характеристического времени жизни ФЛ вычисляли средневзвешенное значение по интенсивности (τ_{av}) с использова-

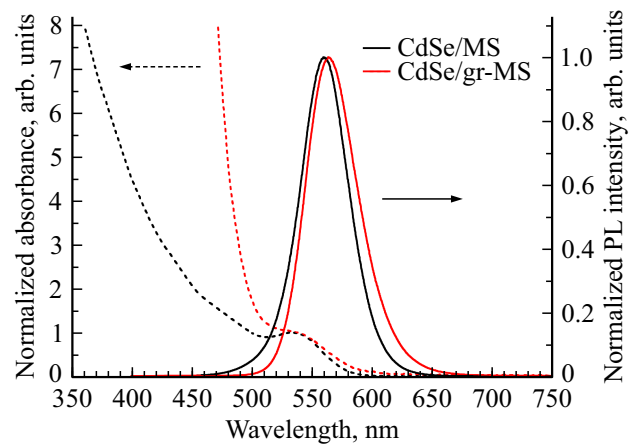


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (прерывистые линии) и ФЛ (сплошные линии) КТ CdSe/MS (черные линии) и CdSe/gr-MS (красные линии).

нием выражения [27]

$$\tau_{av} = \frac{\sum_i^n A_i \tau_i^2}{\sum_i^n A_i \tau_i}. \quad (2)$$

Результаты аппроксимации и рассчитанные средние времена жизни ФЛ для двух типов КТ приведены в таблице. Следует отметить, что кривая затухания ФЛ для КТ типа CdSe/MS достаточно хорошо аппроксимируется и одноэкспоненциальной функцией в интервале времен от 0 до 100 ns, при этом среднее время жизни составляет 24.1 ns. Последний факт говорит о высоком качестве изготовленного материала и практически полном отсутствии быстрой компоненты затухания, обычно

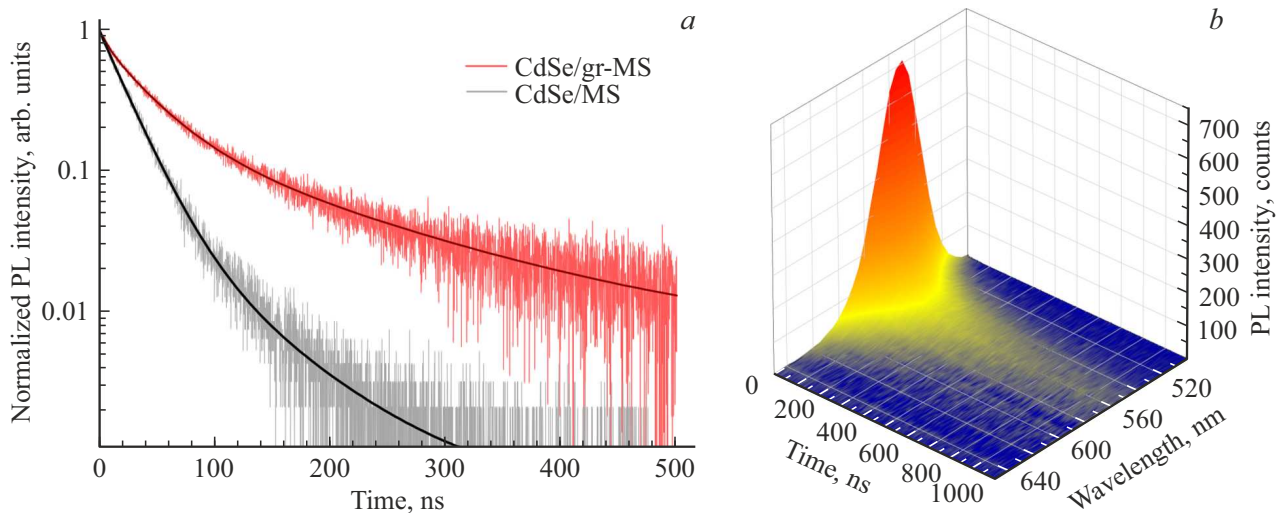


Рис. 3. Время-разрешенные характеристики ФЛ КТ CdSe/MS и CdSe/gr-MS. (а) Кривые затухания ФЛ КТ и результаты аппроксимации полиэкспоненциальными функциями (толстыми линиями показаны кривые аппроксимации); (б) время-разрешенные спектры ФЛ КТ CdSe/gr-MS в интервале 0–1000 ns.

Результаты аппроксимации кривых затухания ФЛ и вычисления средних времен жизни ФЛ для КТ CdSe/MS и CdSe/gr-MS

Тип КТ	A_1	τ_1 , ns	A_2	τ_2 , ns	A_3	τ_3 , ns	τ_{av} , ns
CdSe/MS	0.925 ± 0.009	22.3 ± 0.2	0.06 ± 0.01	67 ± 6	–	–	29 ± 9
CdSe/gr-MS	0.639 ± 0.006	37.2 ± 0.6	0.152 ± 0.007	7.5 ± 0.5	0.184 ± 0.005	151 ± 3	96 ± 17

связываемой с наличием нерадиационных каналов релаксации возбуждения.

Сравнение средних времен жизни ФЛ для КТ CdSe/MS и CdSe/gr-MS показывает, что предложенный нами подход действительно позволяет достичь трехкратного увеличения времени жизни возбужденного состояния за счет временной делокализации возбужденных носителей в потенциальной яме, создаваемой градиентной оболочкой. Следует отметить, что в результате аппроксимации кривой затухания ФЛ для КТ CdSe/gr-MS видны три характерных времени жизни возбужденного состояния с длительностями 37.2, 7.5 и 97 ns. При этом первая и третья величины времен жизни приблизительно соответствуют двум временам из аппроксимации кривой для КТ CdSe/MS, и их можно связать с прямой излучательной рекомбинацией экситонов в ядре CdSe (около 30 ns) и рекомбинацией делокализованных в оболочке носителей зарядов (> 60 ns). При этом более слабая степень делокализации в случае КТ CdSe/MS приводит к более короткому времени затухания делокализованных состояний. Второй, быстрый компонент затухания ФЛ КТ CdSe/gr-MS может быть связан с быстрой рекомбинацией в КТ, обладающих избыточным отрицательным зарядом и находящихся в так называемом „сером“ состоянии [26,28].

На рис. 3, б представлены время-разрешенные спектры ФЛ КТ нового типа, полученные путем обработки кривых затухания ФЛ, зарегистрированных при разных длинах волн пропускания монохроматора. Из спектров

видно, что спектральное положение максимума эмиссии практически неизменно, так как в интервале 0–1000 ns происходит лишь небольшой красный сдвиг от 550 до 562 nm. Это наблюдение служит подтверждением предположения о том, что излучательная рекомбинация происходит только в ядре КТ CdSe/gr-MS, где носители обладают наименьшей энергией.

Таким образом, в настоящей работе предложен способ эффективного контроля над средним временем жизни ФЛ КТ, что открывает новые перспективы для применения таких материалов в квантовых вычислениях и биомедицинских приложениях. На примере КТ нового типа с градиентной оболочкой, в которой дополнительно создается потенциальная яма с плавными краями, показана возможность более чем трехкратного увеличения длительности рекомбинации возбужденных носителей зарядов. При этом созданные и использованные в работе КТ имеют относительно малый физический размер, а достигнутое увеличение времени жизни ФЛ превосходит по этому параметру опубликованные на сегодняшний день известные нам данные.

Заключение

В настоящей работе предложен и реализован новый подход к увеличению времени жизни ФЛ КТ (путем создания КТ с градиентной оболочкой, создающей потенциальную яму для носителей зарядов), что позволило

увеличить время их нахождения в делокализованном состоянии. Этот эффект приводит к появлению „длинного“ экспоненциального компонента в кривых затухания ФЛ, однако не приводит к изменению спектра испускания ФЛ. Следует отметить, что более чем в три раза увеличилось среднее время жизни ФЛ достигнуто для КТ, имеющих общую толщину оболочки в 10 монослоев, что заметно меньше пороговых значений объема оболочки, необходимых для проявления более слабого эффекта удлинения кинетики ФЛ, что служит свидетельством эффективности предложенного подхода и позволяет предложить применение нового типа КТ в приложениях, связанных с время-разрешенной био-визуализацией и в квантовом компьютеринге. В дальнейшем применение подобного подхода для КТ с другими типами ядер, изначально обладающими более длинными временами жизни ФЛ (например, CuInS_2 или PbS), позволит достичь еще более существенного замедления кинетики ФЛ до величин десятков или сотен μs , что сделает такие объекты реальными конкурентами существующих технологий создания кубитов.

Финансирование работы

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер соглашения 075-15-2021-937 (проект NanoToBio).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403–4409 (1984). DOI: 10.1063/1.447218
- [2] P. Samokhvalov, M. Artemyev, I. Nabiev. *Chem.—A Eur.*, **19**, 1534–1546 (2013). DOI: 10.1002/chem.201202860
- [3] A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13252–13275 (2017). DOI: 10.1039/C7TA02076G
- [4] Z. Chen, H. Li, C. Yuan, P. Gao, Q. Su, S. Chen. *Small Methods*, (2023). DOI: 10.1002/smt.202300359
- [5] A. Sukhanova, K. Even-Desrumaux, A. Kisserli, T. Tabary, B. Reveil, J.-M. Millot, P. Chames, D. Batty, M. Artemyev, V. Oleinikov, M. Pluot, J.H.M. Cohen, I. Nabiev. *Nanomedicine: NBM*, **8**, 516–525 (2012). DOI: 10.1016/j.nano.2011.07.007
- [6] R. Bilan, F. Fleury, I. Nabiev, A. Sukhanova. *Bioconjug. Chem.*, **26** (4), 609–624 (2015). DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.5b00069
- [7] P. Sokolov, P. Samokhvalov, A. Sukhanova, I. Nabiev. *Nanomaterials*, **13** (11), 1748 (2023). DOI: 10.3390/nano13111748
- [8] W.R. Algar, M. Massey, K. Rees, R. Higgins, K.D. Krause, G.H. Darwish, W.J. Peveler, Z. Xiao, H.-Y. Tsai, R. Gupta, K. Lix, M.V. Tran, H. Kim. *Chem. Rev.*, **121**, 9243–9358 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01176
- [9] V. Krivenkov, P. Samokhvalov, I. Nabiev, Y.P. Rakovich. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 8018–8025 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02296
- [10] D. Dovzhenko, V. Krivenkov, I. Kriukova, P. Samokhvalov, A. Karaulov, I. Nabiev. *Opt. Lett.*, **45**, 5364 (2020). DOI: 10.1364/OL.400300
- [11] D. Dovzhenko, M. Lednev, K. Mochalov, I. Vaskan, P. Samokhvalov, Y. Rakovich, I. Nabiev. *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 011102 (2021). DOI: 10.1063/5.0047146
- [12] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J.A. Hollingsworth, H. Htoon, V.I. Klimov. *Nat. Commun.*, **3**, 908 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1916
- [13] D. Borrero Landazabal, A.A. Meza Olivo, K. Garay Palmett, R. Salas Montiel. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1159**, 012004 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1159/1/012004
- [14] B. Zhang, C. Yang, Y. Gao, Y. Wang, C. Bu, S. Hu, L. Liu, H.V. Demir, J. Qu, K.-T. Yong. *Nanotheranostics*, **1**, 131–140 (2017). DOI: 10.7150/ntno.18989
- [15] A. Sukhanova, S. Bozrova, E. Gerasimovich, M. Baryshnikova, Z. Sokolova, P. Samokhvalov, C. Guhrenz, N. Gaponik, A. Karaulov, I. Nabiev. *Nanomaterials*, **12**, 2734 (2022). DOI: 10.3390/nano12162734
- [16] S. Slussarenko, G.J. Pryde. *Appl. Phys. Rev.*, **6** (2019). DOI: 10.1063/1.5115814
- [17] C.R. Kagan, L.C. Bassett, C.B. Murray, S.M. Thompson. *Chem. Rev.*, **121**, 3186–3233 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00831
- [18] Y. Ghosh, B.D. Mangum, J.L. Casson, D.J. Williams, H. Htoon, J.A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (23), 9634–9643 (2012). DOI: 10.1021/ja212032q
- [19] P. Samokhvalov, P. Linkov, J. Michel, M. Molinari, I. Nabiev. In: *Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications IX*, ed. by W.J. Parak, M. Osinski, K.I. Yamamoto. *Proc. SPIE*, **8955**, 89550S (2014). DOI: 10.1117/12.2040196
- [20] П.А. Линьков, К.В. Вохминцев, П.С. Самохвалов, И.П. Набиев. *Опт. и спектр.*, **122** (1), 12–16 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417010160
- [21] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger. *Nat. Protoc.*, **8** (8), 1535–1550 (2013). DOI: 10.1038/nprot.2013.087
- [22] O. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D.K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R.K. Jain, K. Rakesh, B.G. Mounji. *Nat. Mater.*, **12** (5), 445–451 (2013). DOI: 10.1038/nmat3539
- [23] K. Boldt, N. Kirkwood, G.A. Beane, P. Mulvaney. *Chem. Mater.*, **25** (23), 4731–4738 (2013). DOI: 10.1021/cm402645r
- [24] P. Linkov, V. Krivenkov, I. Nabiev, P. Samokhvalov. *Mater. Today Proc.*, **3** (2), 104–108 (2016). DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.033
- [25] V. Krivenkov, S. Goncharov, P. Samokhvalov, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, I. Nabiev, Y. Rakovich. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 481–486 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b03549
- [26] V. Krivenkov, P. Samokhvalov, M. Zvaizne, I. Martynov, A. Chistyakov, I. Nabiev. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15761–15771 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04544
- [27] Y. Li, S. Natakorn, Y. Chen, M. Safar, M. Cunningham, J. Tian, D.D.-U. Li. *Front. Phys.*, **8** (2020). DOI: 10.3389/fphy.2020.576862
- [28] F. Gao, P. Bajwa, A. Nguyen, C.D. Heyes. *ACS Nano*, **11** (3), 2905–2916 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.6b08040