

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-

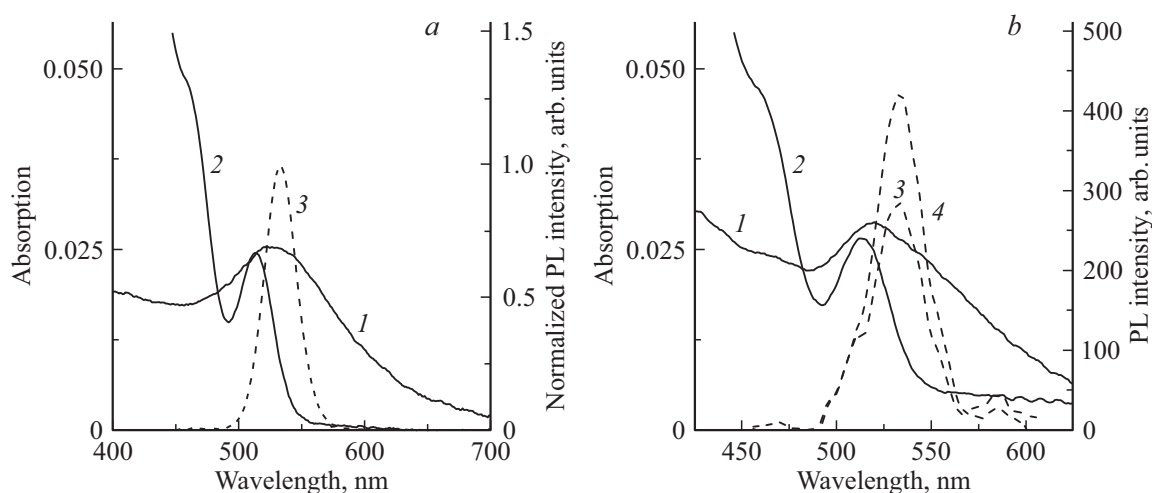


Рис. 1. (а) Спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (штриховая линия) исходных коллоидных растворов: 1 — Au НЧ, 2 и 3 — КТ; (б) спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (штриховые линии) смеси растворов при максимальной величине добавки второй компоненты: 1 и 3 — рНЧ + КТ, 2 и 4 — рКТ + НЧ.

зованием конфокального микроскопа LSM-710 (Zeiss). Исследование кинетики затухания фотолюминесценции (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 органо-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 фотолюминесценции 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-

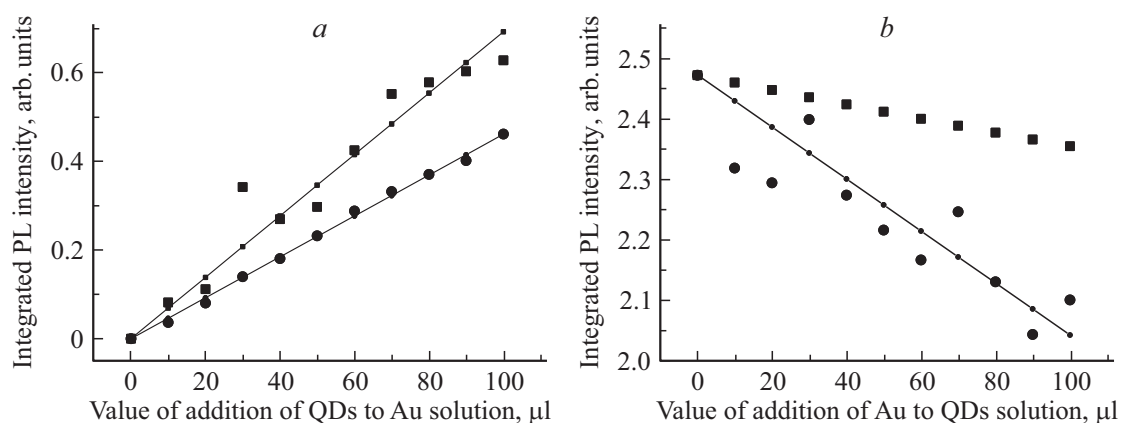


Рис. 2. Зависимости изменения интегральной интенсивности ФЛ КТ: рассчитанная (квадраты) и экспериментальная (круги) при добавлении $N \mu\text{l}$ второй компоненты: (а) рНЧ + КТ; (б) рКТ + НЧ.

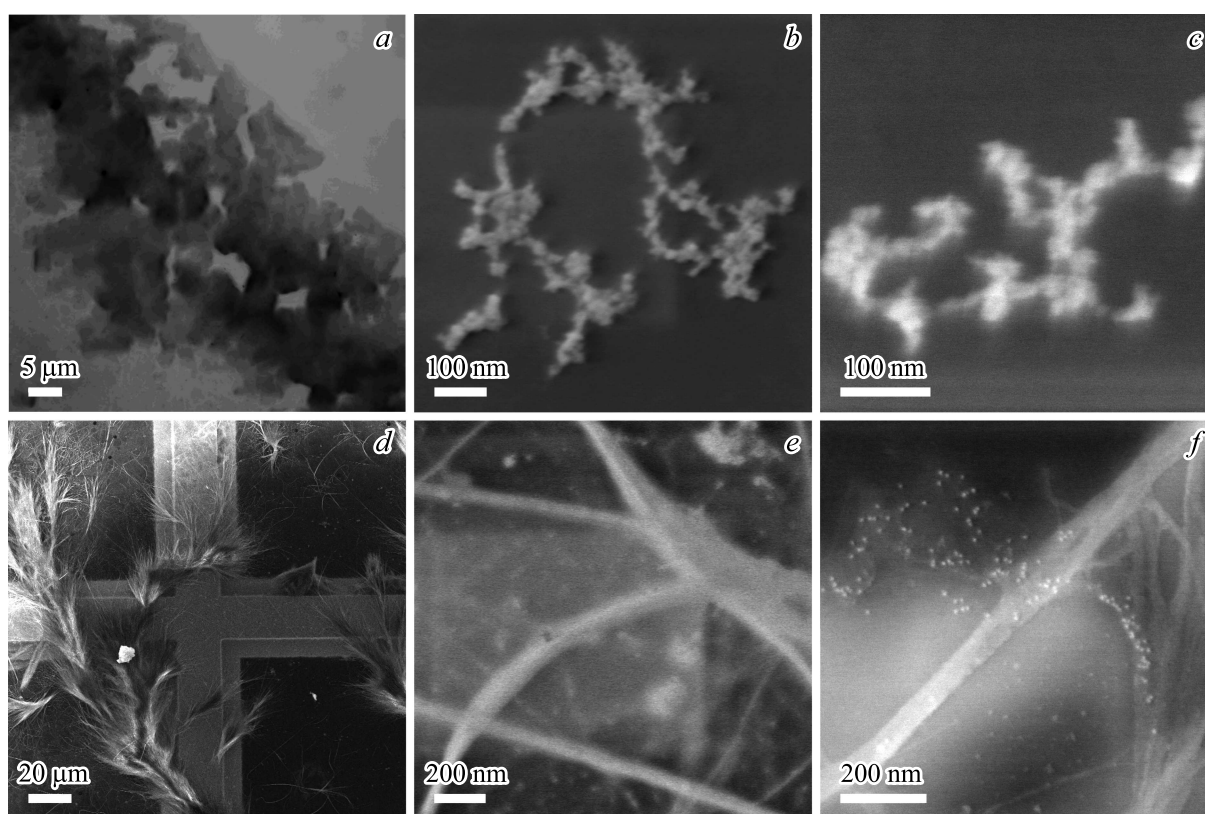


Рис. 3. (а) Микроизображение образца сравнения на стеклянной подложке в проходящем свете; (b)–(f): изображения образцов 1 (b), 2 (c), 3 (d, e) и 4 (f), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

нанского 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 сольubilизации Au НЧ выбранными молекулами по методике, схожей с описанной в работе [29]. После сольubilизации 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 μl водного раствора НЧ добавлялось в 450 μl раствора КТ в тетрахлорметане (tetrachloromethane, TCM). Во второй серии образцов 50 μl раствора КТ в TCM добавлялось в 450 μl 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, а 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 μm. 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

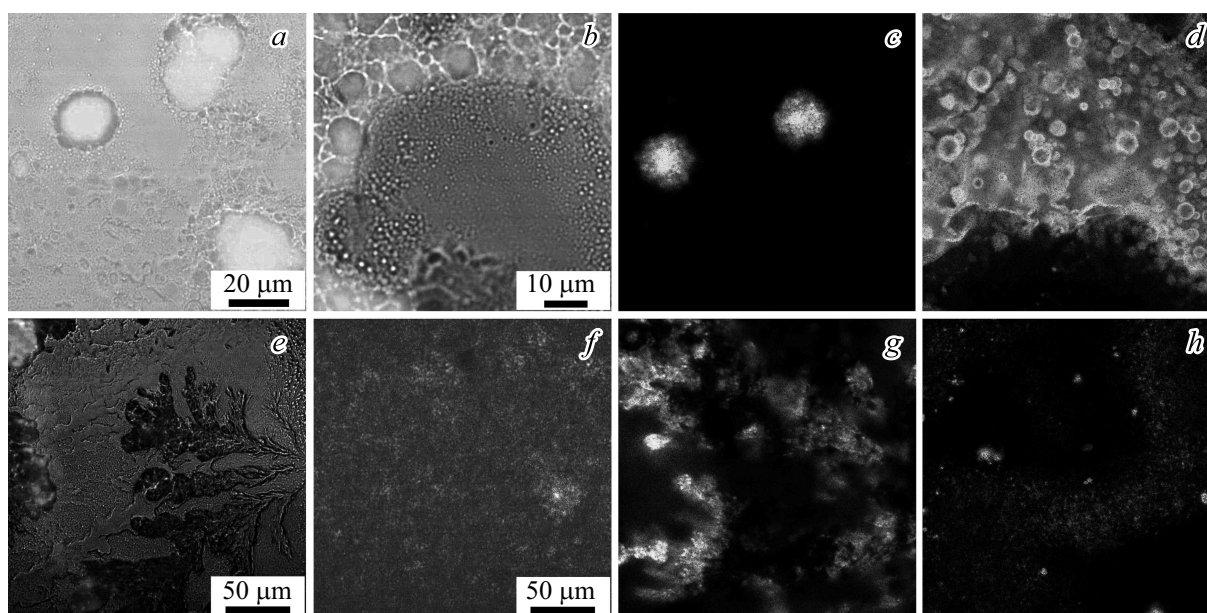


Рис. 4. (a), (b), (e), (f) — люминесцентные микроизображения, совмещенные с микроизображениями в проходящем свете; (c), (d), (g), (h) — карты времен затухания ФЛ $80 \times 80 \mu\text{m}$ образцов: 1 — (a) и (c), 2 — (b) и (d), 3 — (e) и (g), 4 — (f) и (h).

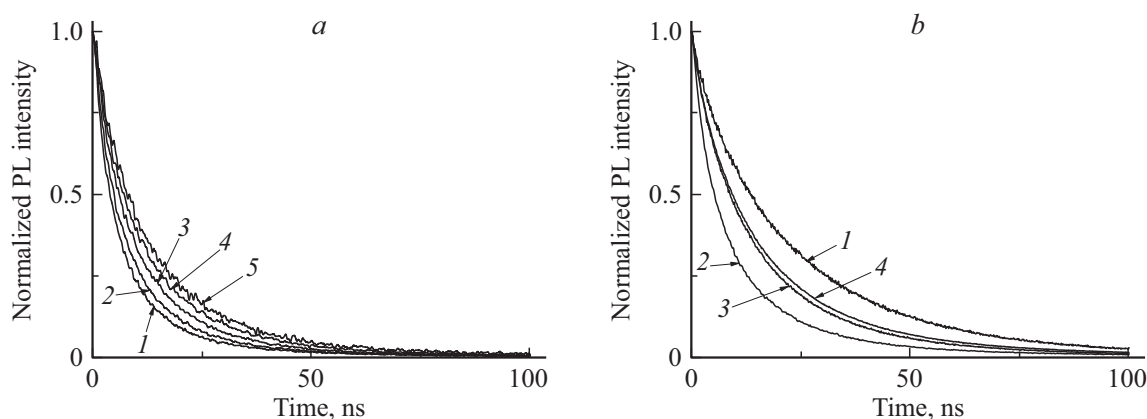


Рис. 5. Нормированные кривые затухания ФЛ: (a) для образца рКТ + НЧ при различных длинах волн регистрации излучения: 1 — 520, 2 — 530, 3 — 540, 4 — 550, 5 — 560 nm; (b) для образцов: 1 — исходный раствор КТ, 2 — рКТ + НЧ, 3 — образец 1, 4 — образец 3.

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.