

## Слабая связь между светом и веществом в фотонных кристаллах на основе пористого кремния приводит к усилению флуоресценции квантовых точек при двухфотонном возбуждении

И. С. Крюкова<sup>+\*</sup>, В. А. Кривенков<sup>+</sup>, П. С. Самохвалов<sup>+</sup>, И. Р. Набиев<sup>+\*1)</sup>

<sup>+</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (Московский инженерно-физический институт), 115409 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Laboratoire de Recherche en Nanosciences, LRN-EA4682, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

Поступила в редакцию 17 сентября 2020 г.

После переработки 30 сентября 2020 г.

Принята к публикации 2 октября 2020 г.

В настоящее время разработка оптических и, в частности, фотолуминесцентных (ФЛ) сенсоров приобретает все большее значение благодаря их универсальности, селективности и высокой чувствительности, обеспечивающих их широкое применение на практике. Повышение эффективности существующих ФЛ-сенсоров может быть достигнуто за счет использования ФЛ наноматериалов и гибридных наноструктур. При этом, для биологических применений ФЛ-сенсоров крайне актуальным является возбуждение ФЛ в ближней инфракрасной (БИК) области оптического спектра, что позволяет исключить эффект аутофлуоресценции биомолекул и обеспечить более глубокое проникновение излучения в биологические ткани. В настоящей работе изучены изменения спектральных и кинетических параметров ФЛ при двухфотонном возбуждении полупроводниковых квантовых точек (КТ), внедренных в одномерный фотонный кристалл – микрорезонатор на основе пористого кремния. Показано, что образование слабой связи между экситонным переходом в КТ и собственной модой микрорезонатора приводит к усилению ФЛ КТ. Важно, что при помещении в матрицу пористого кремния КТ сохраняют достаточный уровень сечения двухфотонного поглощения, который позволяет эффективно возбуждать их экситонные состояния вплоть до выхода на насыщение, при этом не достигая мощностей, приводящих к фото-термическому разрушению структуры пористого кремния и исчезновению эффекта слабой связи. При этом продемонстрировано 4.3-кратное увеличение скорости излучательной рекомбинации при двухфотонном возбуждении системы КТ-микрорезонатор, а также показано, что это увеличение обусловлено эффектом Парселла. Таким образом, созданные микрорезонаторы на основе одномерных кристаллов из пористого кремния позволяют управлять квантовым выходом ФЛ квантовых точек при двухфотонном возбуждении, что открывает перспективы для разработки новых ФЛ-сенсоров на основе КТ, функционирующих в БИК-области оптического спектра.

DOI: 10.31857/S1234567820210028

Фотолуминесцентные (ФЛ) свойства различных люминофоров, таких как органические красители [1, 2], флуоресцирующие нанокристаллы [3, 4], соединения редкоземельных металлов [5] и квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов [6], можно контролировать в режимах слабой или сильной связи света с веществом. В частности, известно, что спектральные, пространственные и кинетические характеристики ФЛ люминофоров меняются при изменении локального электромагнитного поля в режиме “слабой” связи [7, 8]. Этот подход реализуем в гибридных материалах на основе люминофоров, внедренных в фотонные кристаллы со структурой мик-

рорезонаторов (МР), и представляет особый интерес для биомедицинской сенсорики, экологического контроля, контроля пищевой продукции и других областей [9–12]. Ранее была продемонстрирована возможность использования фотонных кристаллов для изготовления высокоэффективных ФЛ-сенсоров [10, 13]. Одним из наиболее перспективных материалов для создания биосенсоров на основе фотонных кристаллов является пористый кремний (ПК), в силу развитой пористой структуры, способствующей эффективному взаимодействию анализируемого вещества с поверхностью сенсора, а также простоты его изготовления [14, 15]. Тем не менее, применение большинства биологических ФЛ-сенсоров ограничено низкими яркостью и фотостабильностью органических флуорес-

<sup>1)</sup>e-mail: igor.nabiev@univ-reims.fr

центных красителей, узостью их полос поглощения и, связанной с этим, необходимостью избирательно возбуждения, а также аутофлуоресценцией биологических образцов. Для того, чтобы уменьшить уровень аутофлуоресценции, обеспечить более глубокое проникновение излучения в ткани и повысить спектральное разрешение, следует проводить возбуждение ФЛ-сенсоров в ближней инфракрасной (БИК) области спектра, в так называемом “окне прозрачности” биологических тканей [16, 17]. Стоит отметить, что возбуждение в БИК-диапазоне в двухфотонном режиме позволяет получить ФЛ в видимом диапазоне. Благодаря существенно большему поперечному сечению двухфотонного поглощения квантовых точек (КТ), по сравнению с органическими красителями, использование КТ позволяет достигнуть большей яркости этих полупроводниковых люминофоров [18–20]. Кроме этого, благодаря рекордно высокой фотостабильности [21, 22] и высокому квантовому выходу ФЛ [23], широким спектрам одно- и двухфотонного поглощения [24, 25] и узким спектрам ФЛ, КТ становятся идеальными оптическими метками для сенсинга при двухфотонном возбуждении в БИК-диапазоне.

В настоящей работе были изучены свойства спонтанной ФЛ квантовых точек структуры CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS(многослойная оболочка), внедренных в МР из ПК (ПК-МР), в режиме двухфотонного возбуждения в БИК-области оптического спектра. Были измерены спектры ФЛ и кинетика ФЛ этой системы при двухфотонном возбуждении, а также зависимость спектров ФЛ от мощности возбуждающего излучения. На длине волны, соответствующей собственной моде ПК-МР, наблюдалось усиление ФЛ КТ. В то же время, в фотонной запрещенной зоне ФЛ подавлялась. Модификация спектра ФЛ КТ внутри ПК-МР обусловлена спецификой локальной плотности оптических состояний в МР и различием скоростей релаксации сигнала ФЛ в рассматриваемом диапазоне. Было показано, что интенсивность ФЛ на длине волны собственной моды МР возросла в 4.3 раза, что связано с образованием режима слабой связи между экситонным переходом КТ и собственной модой ПК-МР.

Квантовые точки CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS (многослойная оболочка) были получены методом горячей инъекции [26]. На рисунке 1 представлены спектры поглощения и ФЛ раствора КТ в гексане. КТ в растворе характеризуются широкой полосой поглощения с первым экситонным максимумом около 536 нм. Спектр ФЛ раствора КТ аппроксими-

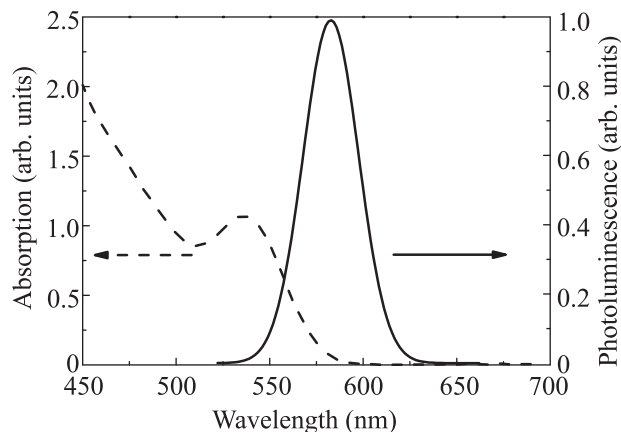


Рис. 1. Спектры поглощения (штриховая кривая) и фотолуминесценции (сплошная кривая) раствора квантовых точек CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS(многослойная оболочка) в гексане

руется симметричной кривой Гаусса с максимумом на 560 нм и полной шириной на половине высоты (ПШПВ) около 40 нм.

Микрорезонаторы готовили из ПК методом электрохимического травления, как описано в работах [27, 28]. МР Фабри–Перо состоял из двух четверть-волновых распределенных брэгговских отражателей с 5 и 20 парами чередующихся слоев с высокой (75 %) и низкой (58 %) пористостью, разделенных высокопористым слоем двойной толщины, образующим  $\lambda/2$ -резонатор. После изготовления ПК-МР подвергали термическому окислению для предотвращения тушения ФЛ КТ за счет взаимодействия с поверхностью ПК, и обрабатывали гексадецилтриметоксисилоаном для придания поверхности гидрофобности и облегчения внедрения КТ из раствора [29]. На рисунке 2 показан спектр отражения ПК-МР и микрофотография его поперечного сечения, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (на вставке). Как можно видеть из микрофотографии, слои с высокой и низкой пористостью образуют два распределенных брэгговских отражателя с относительно равномерным распределением пор, диаметры которых находятся в диапазоне от 10 до 20 нм.

Ширина фотонной запрещенной зоны ПК-МР составляла около 154 нм (от 522 до 676 нм); длина волны собственной моды была равна 581 нм, а значение показателя добротности было около 63. Указанные параметры структуры ПК-МР были выбраны таким образом, чтобы совместить спектральное положение максимума излучения КТ (рис. 1) и собственной моды ПК-МР, и при этом подавить ФЛ в остальных областях неоднородно уширенного спектра ФЛ, где связь “свет–вещество” не возникала. Выбранные па-

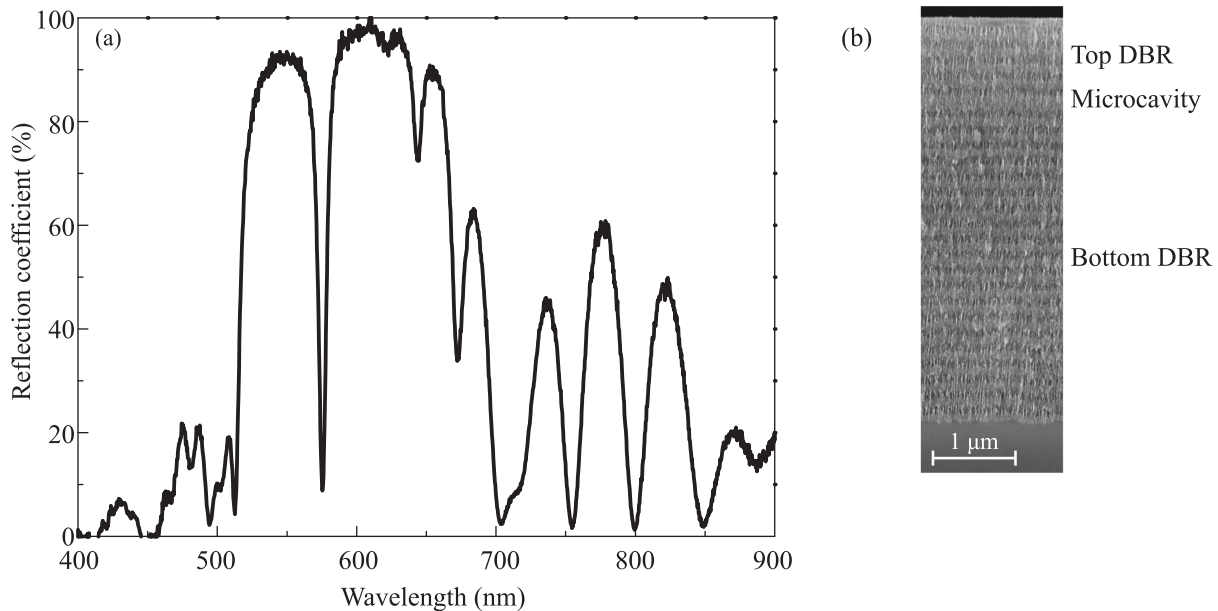


Рис. 2. Спектр отражения микрорезонатора из ПК (а) и фотография поперечного сечения (б) микрорезонатора из ПК, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа

раметры позволили добиться усиления ФЛ подавляющей части ансамбля КТ, внедренных в ПК-МР.

Квантовые точки внедряли в структуры из ПК путем нанесения на его поверхность 5 мкл раствора КТ в гексане с концентрацией около 0.5 мг/мл. Описанная выше обработка поверхности ПК путем термического окисления и силанизации, а также надлежащая морфология ПК, обеспечивающая высокий уровень капиллярных сил [1], способствовали равномерному распределению КТ внутри ПК-МР [30]. Характеристики ФЛ в режиме двухфотонного возбуждения изучали с помощью фемтосекундной лазерной системы Tsunami (Spectra Physics, США) с длительностью импульса 60 фс, регулируемой энергией импульса и частотой импульсов 80 МГц, работающей на длине волны 800 нм. Расхождение лазерного луча составляло около  $10^{-3}$ . Измерения проводили в конфокальной геометрии: с помощью линзы с фокусным расстоянием 30 мм лазерный луч фокусировали на образце для возбуждения ФЛ, и с помощью той же линзы фокусировали сигнал ФЛ. Для спектрального разрешения и регистрации сфокусированного сигнала использовали монохроматор-спектрограф M266 (Solar Laser Systems, Беларусь). Измерения с временным разрешением проводили с помощью системы счета единичных фотонов с корреляцией во времени, на основе электронного модуля Pico Harp 300 (PicoQuant) и однофотонного лавинного диода (Micro Photon Devices), при этом аппаратная функция системы составляла 200 пс. Для

этого также дополнительно использовался модуль прореживания лазерных импульсов (Model 3980-6M SpectraPhysics), обеспечивающий частоту следования импульсов от 1.6 МГц, длительность импульса 200–300 фс и энергию импульса до 8 нДж на длине волны 790 нм.

На рисунке 3 показаны спектры ФЛ КТ, внедренных в ПК-МР, полученные при двухфотонном возбуждении лазерным БИК-излучением с мощностью накачки от 30 до 350 мВт. Важно отметить, что спектры ФЛ КТ при одно- и двухфотонном режимах возбуждения не отличались. Из рисунка 3а видно, что после внедрения КТ в структуру ПК-МР, спектры ФЛ КТ расщепляются на два пика. Максимум первого пика приходится на 575 нм, и его ПШПВ составляет около 15 нм, т.е. его спектральное положение соответствует длине волны собственной моды МР. Этот пик может быть связан с эффектом слабой связи экситонного перехода в КТ с собственной модой МР [5, 22]. Второй пик, на длине волны 550 нм, имеет ту же ПШПВ, что и КТ в растворе (около 40 нм), и, вероятно, обусловлен несвязанной частью ансамбля КТ, излучение которых частично подавлено внутри фотонной запрещенной зоны из-за пониженной локальной плотности оптических состояний.

В то же время, максимум ФЛ несвязанных КТ в ПК-МР сдвинут относительно максимума спектра ФЛ КТ в растворе на 10 нм в синюю область спектра. Следует отметить, что однородное и неоднородное уширения вносят почти одинаковый вклад в сум-

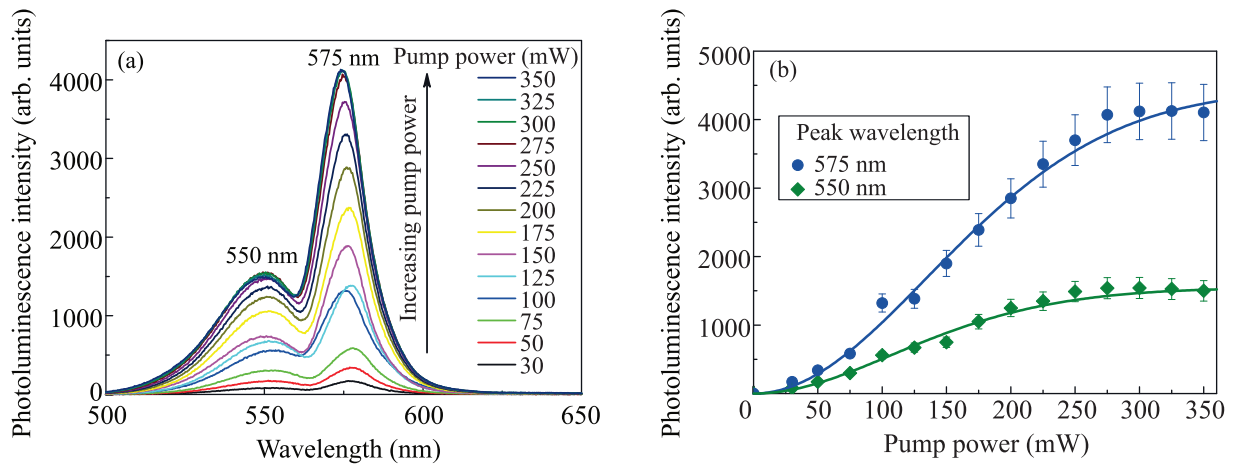


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры ФЛ КТ CdSe(ядро)/ZnS/CdS/ZnS(многослойная оболочка) внутри микрорезонатора из ПК при двухфотонном возбуждении. (a) – Спектры ФЛ КТ внутри микрорезонатора при двухфотонном возбуждении при разных мощностях накачки лазера; (b) – зависимости интенсивности ФЛ от мощности накачки на длинах волн 575 нм (синяя кривая) и 550 нм (зеленая кривая) соответственно

марное уширение спектра ФЛ КТ. Однако связь с собственной модой МР образуют экситонные переходы только тех КТ, у которых спектральное положение максимума однородно уширенного спектра ФЛ совпадает с положением собственной моды МР. Поскольку изначально максимум ФЛ КТ был сдвинут на 15 нм в синюю область относительно собственной моды МР, после внедрения КТ в ПК-МР смешанный характер уширения спектра и спектрального сдвига привел к выделению в ансамбле КТ двух подансамблей. Один из подансамблей КТ эффективно образовывал связь с собственной модой МР, что приводило к появлению узкого пика ФЛ на длине волны, соответствующей собственной моде МР, тогда как ФЛ второго подансамбля КТ сдвигалась в синюю область спектра и подавлялась в фотонной запрещенной зоне ПК-МР вследствие низкой локальной плотности оптических состояний.

Графики зависимостей интенсивностей обоих пиков ФЛ от мощности возбуждающего лазерного излучения косвенно показывают, что ФЛ на этих длинах волн различается по скорости излучательной релаксации (рис. 3b). По мере повышения интенсивности возбуждающего излучения можно видеть, что характер этих зависимостей меняется с квадратичного на практически линейный. При достижении достаточно высокой мощности возбуждающего излучения наблюдается насыщение двухфотонного поглощения, и зависимость интенсивностей пиков ФЛ достигает плато. Тем не менее, значение мощности возбуждающего излучения, при котором наступает насыщение двухфотонного поглощения, отличается для рассматриваемых пиков ФЛ: для пика на длине

волны 550 нм насыщение достигается при мощности примерно на 25 % меньшей, чем для пика на 575 нм. Недавно было показано, что при возбуждении лазерным излучением с высокой частотой импульсов (в нашей работе – 80 МГц) увеличение времени жизни ФЛ значительно снижает порог насыщения поглощения [24]. Данные на рис. 3b были аппроксимированы формулой из работы [24] в предположении, что единственной причиной различия порогов насыщения является разница во временах жизни ФЛ, а поперечное сечение двухфотонного поглощения КТ было одним и тем же для обоих пиков. Таким образом, если время жизни ФЛ для пика на длине волны 550 нм равно периоду повторения возбуждающих импульсов (12.5 нс) или превышает его, то время жизни ФЛ для пика на 575 нм должно быть значительно меньше этого периода. К сожалению, наша экспериментальная установка не позволяла точно измерить скорости излучательной релаксации для этих двух пиков, но полученные результаты говорят о том, что время жизни ФЛ для пика на длине волны 575 нм было действительно меньше, чем для пика на 550 нм, что свидетельствует о наличии эффекта Парселла.

Для того, чтобы количественно оценить эффект Парселла и исключить влияние безызлучательных процессов при взаимодействии КТ с поверхностью ПК, было проведено сравнение кинетики ФЛ КТ в ПК-МР, монослое ПК и в матрице полиметилметакрилата (ПММА) на стеклянной подложке. Пористость монослоя ПК была около 66 %, а степень окисления та же, что у ПК-МР. На рисунке 4 приведены соответствующие кривые затухания ФЛ. Суммарное время релаксации ФЛ КТ в ПК-МР и в монослое

**Таблица 1.** Параметры экспоненциальной аппроксимации кривых затухания ФЛ КТ в микрорезонаторах из ПК, на монослое ПК, и на стекле

	Время жизни ФЛ, нс	Скорость излучательной релаксации, нс <sup>-1</sup>	Скорость безызлучательной релаксации, нс <sup>-1</sup>	Квантовый выход ФЛ, %
Микрорезонатор из ПК	5.8 ± 0.5*	0.124 ± 0.017	0.048 ± 0.009	72 ± 11
Монослой ПК	12.8 ± 1.5	0.030 ± 0.002	0.048 ± 0.009	38 ± 13
На стекле	29.9 ± 0.5	0.030 ± 0.002	0.003 ± 0.002	90 ± 5

\*Все погрешности приведены как с учетом погрешности аппроксимации, так и с учетом приборной погрешности.

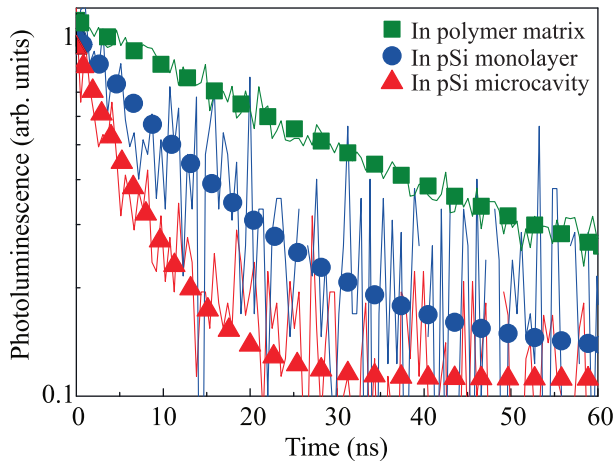


Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальные кривые затухания ФЛ (сплошные кривые) и их аппроксимация (точки) для КТ, внедренных в полимерную матрицу на стеклянной подложке (зеленые кривые), в монослой ПК (синие кривые) и в микрорезонатор из ПК (красные кривые)

рассчитывали на основе весовых коэффициентов амплитуды [31]. В таблице 1 приведены результаты биэкспоненциальной аппроксимации кривых. Времена затухания ФЛ для ПК-МР и для монослоя ПК оказались меньшими, чем для КТ в полимерной матрице на стеклянной подложке (рис. 4 и табл. 1). При этом экспериментальная кривая для пленки КТ в матрице ПММА аппроксимируется моноэкспоненциальной функцией со временем затухания около 30 нс, которое приблизительно совпадает с этой величиной для раствора КТ в гексане.

Кривые затухания ФЛ КТ в ПК-МР и в монослой ПК аппроксимировались экспоненциальной функцией. Так как поверхность ПК хорошо развита (до 800 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) [27], значительная часть внедренных КТ находилась вблизи поверхности ПК. Это способствовало безызлучательной релаксации люминофоров и сокращало суммарное время затухания ФЛ. Быстрая и медленная компоненты затухания могут быть обусловлены расположением КТ непосредственно на

поверхности пор и внутри них соответственно. Среднее время затухания ФЛ КТ в ПК-МР было приблизительно в 2.2 раза меньше, чем в монослой ПК. В случае КТ в полимерной матрице отсутствуют дополнительные пути безызлучательной релаксации по сравнению с раствором КТ, что позволяет оценить фактор Парселла, характеризующий изменение скорости излучательной релаксации. Для этого использовали стандартную формулу для квантового выхода (КВ) ФЛ:

$$QY = \Gamma_r / (\Gamma_r + \Sigma\Gamma_{nr}), \quad (1)$$

где  $\Gamma_r$  – скорость излучательной релаксации,  $\Sigma\Gamma_{nr}$  – суммарная скорость всех безызлучательных процессов релаксации. Для КТ в растворе КВ ФЛ достигал 90 ± 5 %, а кинетика затухания ФЛ была такой же, как у КТ, внедренных в матрицу ПММА на стеклянной подложке, со временем затухания 29.9 ± 0.5 нс. Исходя из этих данных, скорость излучательной релаксации вне ПК была оценена равной около 0.030 ± 0.003 нс<sup>-1</sup>. При внедрении КТ в ПК-МР или монослой из ПК возникают дополнительные процессы безызлучательной релаксации, обусловленные взаимодействием КТ с поверхностью ПК. Согласно уравнению (1), сумма скоростей безызлучательных процессов в монослой ПК составляет 0.048 ± 0.009 нс<sup>-1</sup>, что равносильно снижению КВ до 38 ± 13 %. Скорость излучательной релаксации КТ в ПК-МР была оценена равной 0.124 ± 0.017 нс<sup>-1</sup>, а КВ ФЛ – 72 ± 11 %, в предположении, что безызлучательные процессы в ПК-МР и монослой ПК влияют на ФЛ КТ одинаковым образом. Наконец, фактор Парселла, равный отношению скоростей КТ в ПК-МР и растворе, был получен равным 4.1 ± 0.6.

Таким образом, в настоящей работе исследованы спектральные и кинетические характеристики спонтанной ФЛ при двухфотонном возбуждении КТ, внедренных в одномерные ПК-МР. Экситонные переходы КТ образуют режим слабой связи с собственной модой ПК-МР. Изучено влияние мощности двухфотонного возбуждения на спектры спонтанной ФЛ КТ. Для подансамбля КТ, эффективно связанных с

собственной модой ПК-МР, при повышении мощности двухфотонного возбуждения не наблюдается ни порога насыщения поглощения, ни эффекта сужения спектра ФЛ. Продемонстрированы значительные изменения спектра ФЛ при внедрении КТ в ПК-МР, по сравнению со спектром ФЛ КТ в растворе, вызванные модификацией скорости релаксации ФЛ различных компонент ансамбля КТ. Для экситонных переходов КТ, связанных с собственной модой ПК-МР, наблюдается увеличение скорости излучательной релаксации в 4.3 раза по сравнению с КТ в растворе и, следовательно, усиление ФЛ КТ, что свидетельствует об эффекте Парселла и установлении режима слабой резонансной связи света с веществом.

Благодаря своему большому поперечному сечению двухфотонного поглощения, КТ представляют значительный интерес для разработки биосенсоров в БИК-области оптического спектра, являющейся “окном прозрачности” для биологических тканей. Для того, чтобы нивелировать снижение КВ ФЛ, наблюдающееся при взаимодействии КТ со средой ввиду возникновения дополнительных безызлучательных процессов, в данной работе используются ПК-МР в качестве матрицы для внедрения КТ. Был продемонстрирован режим слабой связи между экситонными переходами КТ и собственной модой ПК-МР, а также существенное увеличение КВ ФЛ внедренных КТ при двухфотонном возбуждении ФЛ. Показано, что при помещении в матрицу ПК КТ сохраняют достаточный уровень сечения двухфотонного поглощения, который позволяет эффективно возбуждать их экситонные состояния вплоть до выхода на насыщение, при этом не достигая мощностей, приводящих к фото-термическому разрушению структуры ПК и исчезновению эффекта слабой связи. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале применения КТ для разработки новых ФЛ биосенсоров в прозрачном для биологических образцов БИК-диапазоне оптического спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-29-20121), а также Российского научного фонда (грант # 20-13-00358) в части работы, связанной с разработкой подходов к синтезу и функционализации квантовых точек для их использования в резонаторах.

1. N. A. Tokranova, S. W. Novak, J. Castracane, and I. A. Levitsky, *J. Phys. Chem. C* **117**, 22667 (2013).
2. D. Dovzhenko, K. Mochalov, I. Vaskan, I. Kryukova, Y. Rakovich, and I. Nabiev, *Opt. Express* **27**, 4077 (2019).

3. H. Qiao, B. Guan, T. Böcking, M. Gal, J. J. Gooding, and P. J. Reece, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 161106 (2010).
4. C. Becker, S. Burger, C. Barth, P. Manley, K. Jäger, D. Eisenhauer, G. Köppel, P. Chabera, J. Chen, K. Zheng, and T. Pullerits, *ACS Photonics* **5**, 4668 (2018).
5. S. N. A. Jenie, S. Pace, B. Sciacca, R. D. Brooks, S. E. Plush, and N. H. Voelcker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12012 (2014).
6. X. Gan, Y. Gao, K. Fai Mak, X. Yao, R. J. Shiue, A. van der Zande, M. E. Trusheim, F. Hatami, T. F. Heinz, J. Hone, and D. Englund, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 1 (2013).
7. H. Yokoyama, K. Nishi, T. Anan, Y. Nambu, S. D. Brorson, E. P. Ippen, and M. Suzuki, *Opt. Quantum Electron.* **24**, S245 (1992).
8. M. Pelton, *Nat. Photonics* **9**, 427 (2015).
9. S. Arshavsky-Graham, N. Massad-Ivanir, E. Segal, and S. Weiss, *Anal. Chem.* **91**, 441 (2019).
10. C. Fenzl, T. Hirsch, and O. S. Wolfbeis, *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 3318 (2014).
11. S. Mariani, V. Robbiano, L. M. Strambini, A. Debrassi, G. Egri, L. Dähne, and G. Barillaro, *Nat. Commun.* **9**, 5256 (2018).
12. V. Robbiano, G. M. Paternò, A. A. La Mattina, S. G. Motti, G. Lanzani, F. Scotognella, and G. Barillaro, *ACS Nano* **12**, 4536 (2018).
13. D. Threm, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, *J. Biophotonics* **5**, 601 (2012).
14. C. Pacholski, *Sensors* **13**, 4694 (2013).
15. M. B. de la Mora, M. Ocampo, R. Doti, J. E. Lugo, and J. Faubert, in *State of the Art in Biosensors – General Aspects*, InTech, London (2013).
16. A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 710 (2009).
17. P. T. C. So, C. Y. Dong, B. R. Masters, and K. M. Berland, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2**, 399 (2000).
18. H. Hafian, A. Sukhanova, M. Turini, P. Chames, D. Baty, M. Pluot, J. H. M. Cohen, I. Nabiev, and J.-M. Millot, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **10**, 1701 (2014).
19. V. Krivenkov, P. Samokhvalov, D. Solovyeva, R. Bilan, A. Chistyakov, and I. Nabiev, *Opt. Lett.* **40**, 1440 (2015).
20. V. Krivenkov, P. Samokhvalov, and I. Nabiev, *Biosens. Bioelectron.* **137**, 117 (2019).
21. V. Krivenkov, P. Samokhvalov, M. Zvaigzne, I. Martynov, A. Chistyakov, and I. Nabiev, *J. Phys. Chem. C* **122**, 15761 (2018).
22. W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol, H. C. Gerritsen, and A. Meijerink, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 871 (2002).

23. P. Linkov, P. Samokhvalov, K. Vokhmintsev, M. Zvaigzne, V. A. Krivenkov, and I. Nabiev, *JETP Lett.* **109**, 112 (2019).
24. V. Krivenkov, P. Samokhvalov, D. Dyagileva, A. Karaulov, and I. Nabiev, *ACS Photonics* **7**, 831 (2020).
25. R. Scott, A. W. Achtstein, A. Prudnikau, A. Antanovich, S. Christodoulou, I. Moreels, M. Artemyev, and U. Woggon, *Nano Lett.* **15**, 4985 (2015).
26. P. Samokhvalov, P. Linkov, J. Michel, M. Molinari, and I. Nabiev, *Proc. SPIE, Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications IX* **8955**, 89550S (2014).
27. M. J. Sailor, in *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2011), p. 76.
28. D. Dovzhenko, I. Martynov, P. Samokhvalov, E. Osipov, M. Lednev, A. Chistyakov, A. Karaulov, and I. Nabiev, *Opt. Express* **28**, 22705 (2020).
29. A. E. Pap, K. Kordäs, G. Toth, J. Levoska, A. Uusimäki, J. Vähäkangas, S. Leppävuori, and T. F. George, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041501 (2005).
30. D. S. Dovzhenko, I. L. Martynov, P. S. Samokhvalov, K. E. Mochalov, A. A. Chistyakov, and I. Nabiev, *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.* **9885**, 988507 (2016).
31. J. R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York City (2006).