

ПЛАЗМОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/СЕРЕБРО ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. Ю. Панарин¹, А. В. Абакшенок², П. Мойзес³ С. Н. Терехов^{1*}

УДК 535.375.5+546.57-022.532+620.3

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

² Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Институт физики Карлова университета в Праге, Прага, Чехия

(Поступила 24 июня 2021)

С использованием глюкозы в качестве восстановителя синтезирован наноккомпозит гидроксиапатит/серебро (ГА)Ag, в котором с каждой частицей ГА связана одна наночастица серебра. Исследованы структурные и оптические свойства наноккомпозита. Оптимизирована методика формирования плазмонных пленок (ГА)Ag на поверхности стеклянных подложек. Продемонстрирована роль модификации стеклянной поверхности полиэтиленгликолем в формировании однородных плазмонных покрытий. Измерены спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) катионного порфирина CuTMpyP4, адсорбированного на поверхности пленки (ГА)Ag. Установлен предел детектирования CuTMpyP4 10^{-12} М, что сравнимо с чувствительностью известных твердотельных ГКР-активных материалов.

Ключевые слова: наноккомпозит, серебро, гидроксиапатит, гигантское комбинационное рассеяние, плазмонные пленки.

Using glucose as a reducing agent, a hydroxyapatite-silver (HA)Ag nanocomposite is synthesized, in which one silver nanoparticle is bound to each HA particle. The structural and optical properties of the nanocomposite are investigated. The technique of formation of plasmonic films (HA)Ag on the glass substrates surface is optimized. The role of modification of a glass surface with polyethyleneimine in the formation of homogeneous plasmonic coatings is demonstrated. The surface-enhanced Raman spectra (SERS) of the cationic porphyrin CuTMpyP4 adsorbed on the surface of the (HA)Ag film are measured. The detection limit of CuTMpyP4 is established as 10^{-12} M, which is comparable to the sensitivity of the well-known solid-state SERS-active substrate.

Keywords: nanocomposite, silver, hydroxyapatite, surface-enhanced Raman scattering, plasmonic films.

Введение. Эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) находится в фокусе научных исследований уже несколько десятилетий после его открытия [1—3]. Во многом это обусловлено сверхвысокой чувствительностью метода, что позволяет детектировать низкие концентрации вещества [4—6], осуществлять неинвазивную медицинскую диагностику, выполнять неразрушающий контроль состояния окружающей среды и осуществлять анализ состава сложных смесей [7—9], проводить исследования отдельных живых клеток [10] и др. Для реализации эффекта ГКР требуется наличие плазмонных структур, как правило, содержащих наночастицы (НЧ) благородных металлов, которые принято называть ГКР-активными субстратами. Для молекул, расположенных вблизи поверхности таких структур, сечение комбинационного рассеяния увеличивается в миллионы раз. Раз-

PLASMONIC STRUCTURES BASED ON HYDROXYAPATITE/SILVER NANOCOMPOSITE FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY

A. Yu. Panarin¹, A. V. Abakshonok², P. Mojzes³, S. N. Terekhov^{1*} (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: s.terekhov@ifanbel.bas-net.by;

² Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;

³ Institute of Physics at Charles University, Prague, Czech Republic)

работка недорогих технологий получения плазмонных наноструктур с высоким уровнем усиления КР остается одной из актуальных задач современного материаловедения [11].

Наряду с поиском новых ГКР-активных субстратов существует проблема, которая препятствует широкому применению ГКР и связана со слабой воспроизводимостью спектров, особенно при анализе вещества при сверхнизких концентрациях [12]. Основные эффекты, приводящие к ухудшению воспроизводимости, обусловлены локальным разогревом поверхности образца под воздействием лазерного возбуждения, что приводит к необратимым потерям интенсивности спектров [13—15]. Уменьшение уровня сигнала ГКР при этом связывают с действием ряда факторов: изменением морфологии ГКР-активной поверхности или диэлектрических свойств окружения, сдвигом положения поверхностного плазмонного резонанса (ППР), термически индуцированной десорбцией молекул аналита и др. Такие эффекты не только снижают чувствительность метода, но и изменяют спектральные характеристики аналита, что приводит к ошибочной интерпретации данных.

Недавно при измерении спектров ГКР катионного Cu-порфирина, адсорбированного на поверхности композита (ГА)Ag, состоящего из НЧ гидроксиапатита (ГА) и серебра, нами обнаружен необычный эффект, заключающийся в росте уровня сигнала ГКР [16]. Об увеличении интенсивности линий ГКР в процессе регистрации спектров на различных ГКР-активных субстратах ранее не сообщалось. Следует отметить, что ограниченное количество публикаций посвящено формированию плазмонных структур на основе ГА для использования в качестве активных субстратов для ГКР. В работе [17] в качестве подложек взяты сверхдлинные гибкие нанопроволоки ГА, на которые осаждали НЧ серебра. В [18] сообщалось о синтезе микронных и субмикронных частиц ГА с хорошо развитой поверхностью с большим количеством серебряных наноигл. В данных работах рост интенсивности линий ГКР в процессе измерений не наблюдался.

Полагаем, что обнаруженный нами эффект увеличения сигнала ГКР может быть связан со структурными особенностями используемых частиц ГА и серебряного покрытия на них. В таком нанокompозите создаются условия для диссипации тепловой энергии на ГА. Иными словами, отсутствует локальный разогрев или же он приводит к структурным изменениям, сопровождающимся смещением ППР. Однако такое предположение не позволяет на основе имеющихся экспериментальных данных объяснить наблюдаемый нами эффект.

В данной работе исследован ГКР-активный субстрат на основе (ГА)Ag. Синтезированы композитные структуры, состоящие из НЧ серебра и ГА, изучены их оптические и структурные свойства, оптимизированы условия формирования плазмонных покрытий на поверхности стеклянных подложек и исследована эффективность усиления на них сигнала ГКР для водорастворимого катионного порфирина CuTMpyP4.

Эксперимент. Маточный раствор наноразмерного ГА овальной формы с длиной частиц <75 нм и удельным объемом 29.7—33.5 мл/г предоставлен авторами [19]. Нанокompозит (ГА)Ag получен по методике [20] путем восстановления нитрата серебра (1 mM AgNO_3) 20 mM глюкозой в водном растворе 10 mM NaHCO_3 , содержащем 0.5 мг/мл ГА и 1.0 mM цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), в условиях ультразвуковой (УЗ) (Elmasonic S 30 Н, Германия) обработки (3 ч, 20—65 °C). Наночастицы (ГА)Ag отделяли от компонентов среды синтеза центрифугированием (12000 об/мин, 10 мин), промывали дистиллированной водой, водным раствором 1.0 mM цитрата натрия и в нем же диспергировали осадок.

Размер и форму частиц (ГА)Ag оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JIM-100SX, Япония). Стабильность коллоидного раствора определяли по данным зета-потенциала и гидродинамического диаметра частиц с использованием прибора Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания).

Плазмонные наноструктуры для ГКР формировали на стеклянных подложках. Предварительно стекла выдерживали в растворе пираньи ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 7:4) в течение 30 мин (~50 °C), промывали и прокаливали при ~110 °C в течение 3 ч. Для получения однородных пленок (ГА)Ag стеклянную поверхность модифицировали водным раствором полиэтиленimina (3 мг/мл) путем обработки в течение 20 мин. На подготовленную таким образом поверхность стекла наносили 150 мкл нанокompозита (ГА)Ag, после чего образец высушивали в течение нескольких часов на воздухе при комнатной температуре. В качестве соединения-аналита взят катионный порфирин Cu(II)-5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридиний)порфирин (CuTMpyP4), водный раствор которого (30 мкл) наносили на плазмонное покрытие и высушивали при комнатной температуре.

Спектры поглощения коллоидных растворов и пленок нанокompозита ГА(Ag) и его комплекса с CuTMpyP4 измерены на спектрометре Cary 500 Scan. Для регистрации спектров ГКР использован

КР-спектрометр Solar ТП DM160-MS3504I, оснащенный криогенно охлаждаемой CCD-камерой Roper Scientific Spec-10:256. Источником возбуждения служил аргоновый лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 457.9$ нм). Излучение на поверхности образца фокусировалось с помощью цилиндрической линзы в виде полосы длиной ~ 5 мм. Регистрация спектров проводилась при непрерывном вращении образца.

Результаты и их обсуждение. Структурные и оптические свойства нанокompозита гидроксиапатит/серебро. Синтез нанокompозита (ГА)Ag проведен в условиях УЗ-воздействия, что обеспечивает интенсивное перемешивание реакционной среды и формирование НЧ серебра примерно одинакового размера. Восстановителем служила глюкоза. Для стабилизации композита (ГА)Ag использован цитрат натрия. При таких условиях синтеза на поверхности ГА образуются НЧ серебра размером 22–25 нм [20].

В спектре поглощения коллоидного раствора (ГА)Ag (рис. 1) имеется полоса локализованного плазмонного резонанса (ЛППР) НЧ серебра с максимумом на 406 нм. По оценке размера НЧ [21] такое положение характерно для НЧ диаметром ~ 30 нм. Однако ПЭМ-данные дают несколько иное значение. На рис. 1 (вставка) видно, что на овальной поверхности частицы ГА формируется отдельная НЧ Ag, расположенная на торце частицы ГА, т. е. с каждой частицей ГА связана одна НЧ серебра, которая из анализа ПЭМ-изображения имеет размер ~ 20 –25 нм. Некоторое различие размеров НЧ серебра, оцененных по спектральным и ПЭМ-данным, может быть связано с тем, что корреляция между положением полосы ЛППР и диаметром НЧ установлена для отдельных не взаимодействующих частиц [21]. В нашем случае НЧ серебра ГА могут взаимодействовать (рис. 1), в результате чего для них полоса ПППР сдвигается в длинноволновую сторону.

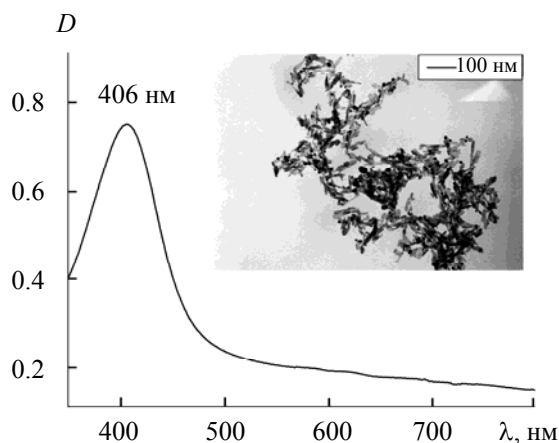


Рис. 1. Спектр поглощения коллоидного раствора нанокompозита (ГА)Ag; на вставке — ПЭМ-изображение (ГА)Ag

Оптимизация методики осаждения (ГА)Ag на стеклянные подложки. Формирование плазмонного покрытия из нанокompозита (ГА)Ag на поверхности стеклянных подложек для использования их в ГКР проводилось путем адсорбционного осаждения. Важное условие получения воспроизводимых спектров ГКР — однородность плазмонных пленок, на морфологию которых может оказывать существенное влияние так называемый эффект “кофейных колец” [22, 23]. Он заключается в том, что при высыхании капли раствора НЧ по поверхности подложки располагаются не равномерно, а концентрируются у ее границ. В процессе высыхания края капли прижимаются к подложке и капиллярный поток, направленный от центра капли к ее границам, переносит взвешенные частицы к краю капли. В ходе испарения концентрация частиц вдоль исходной границы капли растет, вследствие чего возникает неоднородность их распределения по поверхности подложки.

Однородность плазмонного покрытия и образование “кофейных колец” зависят от целого ряда факторов, таких как форма НЧ [24], тип растворителя (разное поверхностное натяжение), температура и скорость испарения, присутствие в растворе добавок водорастворимых полимеров, которые увеличивают вязкость раствора. Кроме того, полимеры имеют заряженные группы, которые эффективно связывают НЧ металла посредством кулоновского взаимодействия [25, 26]. Анализ литературных

данных показывает, что одним из наиболее эффективных способов уменьшения эффекта “кофейных колец” является добавка в коллоидный раствор катионного полимера полиэтиленimina (ПЭИ).

Нами проведены специальные исследования по оптимизации методики формирования плазмонных покрытий из нанокompозита (ГА)Ag на поверхности простых стеклянных подложек, а также модифицированных ПЭИ. Исследованы два варианта осаждения: капельное, когда раствор капали на поверхность стекла и высушивали при комнатной температуре, и выдерживание стеклянной пластины в растворе нанокompозита.

Капельное осаждение. Для формирования пленок (ГА)Ag использованы три вида стеклянных подложек: без модификации поверхности; модифицированные ПЭИ с молекулярной массой $MM = 750$ кДа; модифицированные ПЭИ с $MM = 2$ кДа. Каждую подложку разрезали на две части ($\sim 10 \times 20$ мм). Одна половина помещалась в канал сравнения спектрофотометра, т. е. использовалась в качестве контроля. На вторую наносили 150 мкл концентрированного золь композита (ГА)Ag, который равномерно распределяли по поверхности стекла, после чего образец оставляли высыхать несколько часов на воздухе.

На рис. 2 показано влияние модификации поверхности стеклянных подложек на спектры поглощения сформированных на них пленок (ГА)Ag. Для оценки однородности пленок спектры зарегистрированы на трех различных участках поверхности каждого образца. Видно, что экстинкция пленок, осажденных на разные подложки из растворов с одной концентрацией (ГА)Ag, имеет одинаковый порядок. Однако для пленок, сформированных на немодифицированной поверхности, интенсивности спектров, зарегистрированных в разных участках образца, существенно различаются (рис. 2, а). В то же время пленка (ГА)Ag, осажденная на поверхность, предварительно модифицированную полимером ПЭИ-750 кДа, более однородная. Наименьший разброс интенсивностей имеет место в случае осаждения композита (ГА)Ag на поверхность, модифицированную ПЭИ-2 кДа (рис. 2, в).

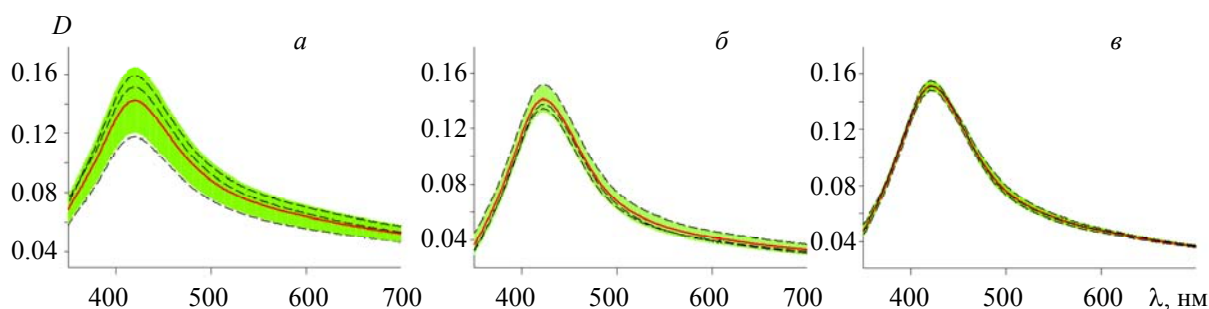


Рис. 2. Спектры поглощения пленок (ГА)Ag, полученных капельным осаждением на немодифицированную (а) и обработанную ПЭИ-750 кДа (б) и ПЭИ-2 кДа (в) стеклянные подложки; сплошная линия — среднее значение полос экстинкции, фон — стандартное отклонение, штриховые — отдельные спектры

Выдерживание стеклянных подложек в растворе (ГА)Ag. Осаждение (ГА)Ag осуществлялось путем выдерживания стеклянных подложек размером $\sim 10 \times 20$ мм в пластиковой кювете 10×10 мм, содержащей 1.8 мл раствора нанокompозита, в течение 2, 8 и 20 ч, после чего образцы промывали дистиллированной водой и высушивали. Спектры поглощения измерены в трех различных областях подложки. Интенсивность полосы поглощения пленки (ГА)Ag, полученной при выдерживании немодифицированной стеклянной подложки даже в течение 20 ч, чрезвычайно мала (рис. 3, а), т. е. осаждения нанокompозита методом иммерсионного нанесения на чистое стекло практически не происходит.

В случае выдерживания стеклянных подложек, модифицированных полимером, формируется более плотное покрытие (ГА)Ag. Интенсивность полосы ПППР при этом возрастает с увеличением времени выдерживания подложек в растворе (ГА)Ag (рис. 3, б, в). При длительной выдержке (8 и 20 ч) ее уровень примерно одинаковый. Максимальное поглощение несколько выше для образцов, модифицированных ПЭИ с $MM = 750$ кДа.

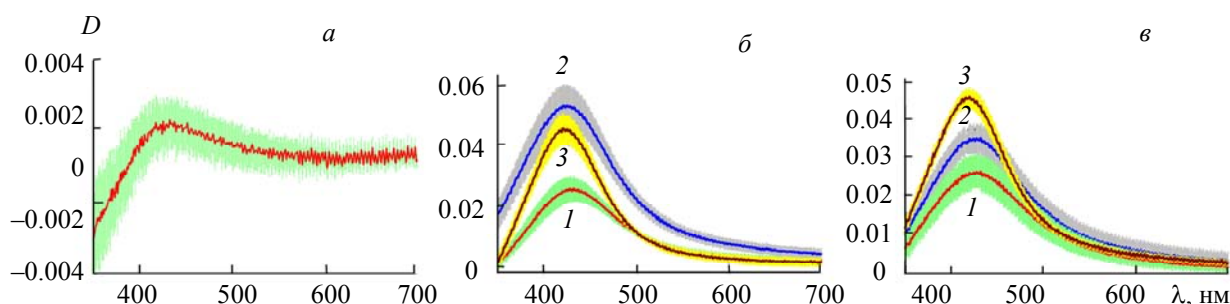


Рис. 3. Спектры поглощения образцов после иммерсии в золе (ГА)Ag стеклянной подложки в течение 20 ч (а), а также модифицированных ПЭИ-750 кДа (б) и ПЭИ-2 кДа (в) подложек в течение 2 (1), 8 (2) и 20 ч (3); линии — среднее значение трех измерений, фон — стандартное отклонение

Видны некоторое уменьшение полуширины и коротковолновый сдвиг полосы поглощения (на ~ 10 нм) для образца, сформированного на пластинке, обработанной ПЭИ (2 кДа) в течение 20 ч (рис. 3, в, кривая 3). Такое поведение может быть связано с уменьшением уровня полидисперсности НЧ по мере формирования плазмонной пленки.

Следует отметить, что плотность покрытия, сформированного капельным путем, в ~ 3 раза выше полученного в результате иммерсии подложек. Кроме того, для него характерна более высокая степень однородности, поэтому для приготовления образцов для ГКР взят за основу метод капельного осаждения на подложки, модифицированные ПЭИ с $MM = 2$ кДа.

Приготовление образцов для ГКР. На рис. 4 приведен спектр поглощения пленки (ГА)Ag, сформированной методом капельного осаждения на стеклянной подложке, модифицированной полимером ПЭИ (2 кДа). Как видно, максимум полосы ППР пленки (ГА)Ag сдвинут в длинноволновую сторону (429 нм) по сравнению с положением в спектре раствора (406 нм, см. рис. 1). Это, вероятно, связано с особенностями структуры покрытия (ГА)Ag, типичное ПЭМ-изображение которого представляет собой слой беспорядочно ориентированных частиц ГА овальной формы длиной 60—80 нм и диаметром ~ 20 нм. На одном торце каждой из частиц находится НЧ серебра. При этом частицы нанокompозита располагаются близко друг к другу. В результате их взаимодействия происходит длинноволновый сдвиг полосы ППР.

После нанесения на поверхность плазмонной пленки раствора аналита CuTмруР4 (30 мкл концентрации 10^{-6} М) и его высыхания полоса в спектре поглощения (ГА)Ag становится асимметричной, ее контур состоит из двух компонент (рис. 4, спектр 2). Можно предположить, что они обусловлены поглощением двух слоев образца: верхнего, соответствующего комплексу (ГА)Ag с CuTмруР4,

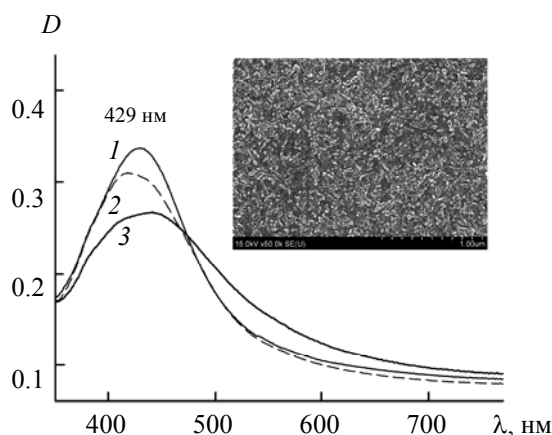


Рис. 4. Спектры поглощения плазмонного покрытия из нанокompозита (ГА)Ag на стеклянной подложке (1), после нанесения на него CuTмруР4 (2), после измерения спектра ГКР (3); на вставке — ПЭМ-изображение пленки (ГА)Ag

полоса поглощения которого находится при 425 нм, и нижнего — состоящего из частиц нанокompозита, куда не проникали молекулы аналита. Косвенным подтверждением данного предположения является то, что при нанесении на поверхность плазмонной пленки такого же количества раствора порфирина, но на порядок меньшей концентрации, контур полосы не изменяется. Разная интенсивность полосы ППР до и после измерения спектров ГКР, вероятно, объясняется воздействием лазерного излучения.

Предел детектирования CuTMруP4, адсорбированного на поверхности (ГА)Ag. Предел детектирования представляет собой минимальную концентрацию аналита, которая может быть зарегистрирована по спектру ГКР. Данный параметр — одна из важнейших характеристик ГКР-активных субстратов с точки зрения их практического использования. Для его определения нами приготовлены путем последовательного разбавления растворы CuTMруP4 с концентрацией от 10^{-6} до 10^{-12} М. Каплю каждого раствора (30 мкл) наносили и равномерно распределяли по поверхности пленки (ГА)Ag. После высыхания проводили измерение спектров ГКР. Для низких концентраций аналита (начиная с 10^{-10} М) приготовлено по два образца.

На рис. 5 приведены спектры ГКР CuTMруP4, адсорбированного на поверхность (ГА)Ag из растворов с постепенно снижающейся концентрацией. Для удобства анализа спектры смещены в вертикальном направлении. Очевидно, с уменьшением концентрации интенсивность спектра ГКР CuTMруP4 постепенно снижается, причем не во всех случаях монотонно. Например, интенсивность спектров образцов с концентрациями CuTMруP4 $4 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ М выше, чем образцов с большими концентрациями 10^{-8} и 10^{-11} М. Как видно, при концентрации 10^{-12} М отчетливо наблюдаются интенсивные полосы ГКР порфирина (спектр 7). Таким образом, концентрацию 10^{-12} М можно считать пределом детектирования CuTMруP4, адсорбированного на поверхности нанокompозита (ГА)Ag. Установленный предел детектирования с помощью нанокompозита (ГА)Ag по уровню сравним с чувствительностью других известных твердотельных ГКР-активных субстратов [27]. Для образцов с более низкой концентрацией (10^{-13} М) в ряде случаев также наблюдается сигнал ГКР, однако воспроизводимость спектров отсутствует, т. е. не для всех образцов можно зарегистрировать спектр.

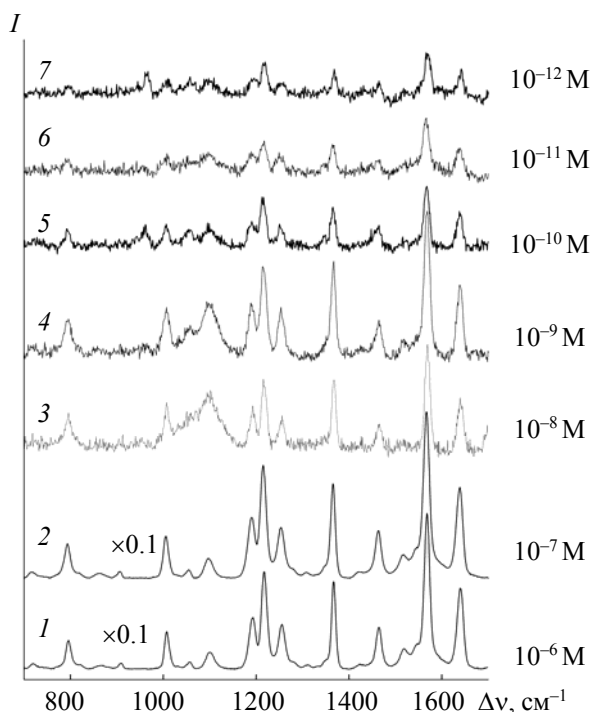


Рис. 5. Зависимость интенсивности спектров ГКР от концентрации CuTMруP4, нанесенного на поверхность пленки (ГА)Ag; $\lambda = 457.9$ нм

Заключение. Проведено детальное изучение оптических и структурных свойств композитных структур (ГА)Ag, состоящих из гидроксиапатита, модифицированного наночастицами серебра, опти-

мизированы условия формирования плазмонных покрытий на поверхности стеклянных подложек. Показано, что обработка поверхности стекла полиэтиленгликолем позволяет улучшить однородность пленок (ГА)Ag. Приготовленные плазмонные наноструктуры на основе (ГА)Ag могут быть использованы в качестве чувствительных ГКР-активных субстратов. Предел детектирования CuТМруР4 по спектрам гигантского комбинационного рассеяния 10^{-12} М. Такая чувствительность соответствует уровню лучших известных твердотельных ГКР-активных материалов. В спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния функционализированные наночастицами благородных металлов пористые структуры, такие как гидроксипатит, хорошо вписываются в новую концепцию сенсоров, которые могут обеспечить прямое обнаружение биомолекул без применения различных функциональных меток. Такие композитные наноструктуры могут быть использованы для разработки и создания на их основе биомаркерных систем различного назначения [28].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20-021).

Авторы выражают благодарность И. А. Ходасевич за регистрацию спектров гигантского комбинационного рассеяния.

- [1] **M. Moskovits.** *Rev. Mod. Phys.*, **57** (1985) 783—826
- [2] **W. E. Smith.** *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 955
- [3] **Chuanhui Huang, Ailin Li, Xiangyu Chen, Tie Wang.** *Small*, **2004802** (2020) 1—17
- [4] **R. Aroca.** *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Chichester, J. Wiley (2006) 260
- [5] **K. Kim, K. S. Shin.** *Anal. Sci.*, **27** (2011) 775—783
- [6] **V. Shvalya, G. Filipic, J. Zavasnik, I. Abdulhalim, U. Cvelbar.** *Appl. Phys. Rev.*, **7** (2020) 031307(1—35)
- [7] **R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris.** *Biosensors*, **9** (2019) 57 (1—100)
- [8] **Cheng Zong, Mengxi Xu, Li-Jia Xu, Ting Wei, Xin Ma, Xiao-Shan Zheng, Ren Hu, Bin Ren.** *Chem. Rev.*, **118** (2018) 4946—4980
- [9] **M. M. Harper, K. S. McKeating, K. Faulds.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 5312—5328
- [10] **T. Vo-Dinh, P. Kasili, M. Wabuyele.** *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2** (2006) 22—30
- [11] **J. J. Baumberg, J. Aizpurua, M. H. Mikkelsen, D. R. Smith.** *Nat. Mater.*, **18** (2019) 668—678
- [12] **R. C. Maher, M. Dalley, E. C. Le Ru, L. F. Cohen, P. G. Etchegoin, H. Hartigan, R. J. C. Brown, M. J. T. Milton.** *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 8901—8910
- [13] **M. A. De Jesus, K. S. Giesfeldt, M. J. Sepaniak.** *Appl. Spectrosc.*, **57** (2003) 428—438
- [14] **K. W. Kho, Z. X. Shen, Z. Lei, F. Watt, K. C. Soo, M. Olivo.** *Anal. Chem.*, **79** (2007) 8870—8882
- [15] **Y. Fang, N. H. Seong, D. D. Dlott.** *Science*, **321** (2008) 388—392
- [16] **S. N. Terekhov, A. Yu. Panarin, A. V. Abakshonok, A. N. Eryomin, A. S. Yegorov, P. Mojzes.** *Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015 “Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures”*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (2015) 488—491
- [17] **Lei Zhang, Yongquan Luo, Yameng Zhao, Boxin Guan, Lingyi Zhang, Bohao Yu, Weibing Zhang.** *New J. Chem.*, **42** (2018) 17950—17957
- [18] **B. V. Parakhonskiy, Yu. I. Svenskaya, A. M. Yashchenok, H. A. Fattah, O. A. Inozemtseva, F. Tassarolo, R. Antolini, D. A. Gorin.** *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, **118** (2014) 243—248
- [19] **А. Н. Еремин, А. В. Абакшонок, В. Е. Агабеков, М. В. Макаренко.** *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, № 3 (2013) 60—68
- [20] **A. V. Abakshonok, A. N. Eryomin, V. E. Agabekov.** *Adv. Mater. Res.*, **1085** (2015) 113—118
- [21] **D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, D. G. Fernig.** *Analyst.*, **139** (2014) 4855—4861
- [22] **R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten.** *Nature*, **389** (1997) 827—829
- [23] **H. Hu, R. G. Larson.** *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1334—1344
- [24] **P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh.** *Nature*, **476** (2011) 308—311
- [25] **L. Cui, J. Zhang, X. Zhang, L. Huang, Z. Wang, Y. Li, H. Gao, S. Zhu, T. Wang, B. Yang.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 2775—2780
- [26] **V. Shakila, K. Pandian.** *J. Solid State Electrochem.*, **11** (2007) 296—302
- [27] **P. A. Mosser-Boss.** *Nanomaterials*, **7** (2017) 142 (1—30)
- [28] **Siqi Gao, Mengmeng Zheng, Yamin Lin, Kecan Lin, Jinshu Zeng, Shusen Xie, Yun Yu, Juqiang Lin.** *J. Biophoton.*, **13** (2020) e202000087, doi: 10.1002/jbio.202000087