

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОГО СТЕКЛА

Т.П. Кочергин, Т.С. Пономарева, И.Ю. Горячева

Тарас Павлович Кочергин (ORCID 0000-0003-4966-1216) *, Татьяна Сергеевна Пономарева (ORCID 0000-0002-8472-4596), Ирина Юрьевна Горячева (ORCID 0000-0003-1781-6180)

Саратовский государственный университет, ул. Астраханская 83, Саратов, Российская Федерация, 410012

Email: taras1490@mail.ru *, tatyanka.ponomareva.97@mail.ru, goryachevaiy@mail.ru

Микроструктурированные стекла (МС) являются перспективным инструментом для совершенствования биосенсоров, оптического зондирования, проведения биомедицинских исследований и клинической визуализации. В данной статье реализованы подходы к модификации внутренней поверхности (ВП) микроструктурированного стекла с поллой сердцевиной (МС-ПС) полимерными и фотолюминесцентными материалами по технологии послойного нанесения, которая позволяет не только варьировать толщину и заряд слоев, но и управляемо вносить в слои функциональные структуры, в частности наночастицы. Исследовано послойное нанесение на ВП МС-ПС катионного полиэлектролита полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА), и отрицательно заряженных люминесцентных наночастиц - безкадмиевых полупроводниковых квантовых точек (КТ) $AgInS_2/ZnS$, люминесцирующих красным (625 нм), оранжевым (606 нм), желтым (570 нм) и зеленым (556 нм) цветом. КТ структуры ядро/оболочка $AgInS_2/ZnS$ получали методом "one-pot" водного синтеза и селективно разделяли методом последовательного осаждения на фракции по размеру и цвету люминесценции. Это обеспечило близость свойств КТ различного цвета свечения. Установлено, что с повышением числа слоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра пропускания МС-ПС составляет: для слоев на основе красных КТ - 10 нм, оранжевых КТ - 11 нм, желтых 7 нм и зеленых 8 нм относительно спектра исходного немодифицированного МС-ПС. При включении КТ в состав фотолюминесцентного покрытия в МС-ПС регистрируется уменьшение длины волны максимума испускания КТ по сравнению с люминесценцией в растворе, при этом нанесение последующего слоя ПДДА приводит к ее увеличению.

Ключевые слова: микроструктурированное стекло, полиэлектролиты, квантовые точки

PRODUCTION AND PROPERTIES OF A PHOTOLUMINESCENT COATING BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS IN A HOLLOW CORE OF MICROSTRUCTURED GLASS

T.P. Kochergin, T.S. Ponomaryova, I.Y. Goryacheva

Taras P. Kochergin (ORCID 0000-0003-4966-1216) *, Tatiana S. Ponomaryova (ORCID 0000-0002-8472-4596), Irina Yu. Goryacheva (ORCID 0000-0003-1781-6180)

Saratov State University, Astrakhanskaya st., 83, Saratov, 410012, Russia

Email: taras1490@mail.ru *, tatyanka.ponomareva.97@mail.ru, goryachevaiy@mail.ru

Microstructured optical fibers (MOF) are a promising tool for improving biosensors, optical sensing, biomedical research, and clinical imaging. Approaches to the modification of the inner surface of microstructured optical fibers with a hollow core (MOF-HC) with polymer and photoluminescent materials using layer-by-layer deposition technology was developed. The method allows not only varying the thickness and charge of the layers, but also controllably introduce functional

structures into the layers, in particular nanoparticles. The layer-by-layer deposition of polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) cationic polyelectrolyte with an average molecular weight (200 - 350 kDa) and negatively charged fluorescent nanoparticles - cadmium-free quantum dots (QD) of the AgInS₂/ZnS structure, luminescent red (625 nm), orange (606 nm), yellow (570 nm) and green (556 nm) was investigated. QDs of the AgInS₂/ZnS core/shell structure were obtained by the one-pot aqueous synthesis and selectively separated by successive deposition into fractions according to the size and color of the luminescence. This ensured the similarity of the properties of QDs with different luminescence colors. It was found that with an increase in the number of bilayers PDDA/QD from 1 to 5, the long-wave shift of the HC-MOF transmittance spectrum is: for layers based on red QD - 10 nm, orange QD - 11 nm, yellow 7 nm and green 8 nm relative to the spectrum of the original HC-MOF. When QD is included in the composition of the photoluminescent coating in the HC-MOF, a decrease in the wavelength of the maximum emission of QD is recorded, while the application of a subsequent layer of PDDA leads to its increase.

Key words: microstructured optical fibers, polyelectrolytes, luminescent quantum dots

Для цитирования:

Кочергин Т.П., Пономарева Т.С., Горячева И.Ю. Получение и свойства фотолюминесцентного покрытия на основе полупроводниковых квантовых точек в полой сердцевине микроструктурированного стекла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 85–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6615.

For citation:

Kochergin T.P., Ponomaryova T.S., Goryacheva I.Y. Production and properties of a photoluminescent coating based on semiconductor quantum dots in a hollow core of microstructured glass. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 85–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6615.

ВВЕДЕНИЕ

Микроструктурированные стекла (МС) превратились в важную область передовой науки с момента их создания в 1996 году [1]. Они нашли разнообразное применение в оптике и смежных областях [2], включая производство и модификацию солнечных элементов [3], биосенсоров [4-6], биомедицинские исследования [7-9], эндоскопию [10-11], и клиническую визуализацию [12-15]. Описано использование МС в оптической микроскопии [10, 16] и микроэндоскопии [17]. МС с полой сердцевиной (МС-ПС), заполненные жидкими средами, можно использовать для микрофлюидного оптического зондирования, позволяющего измерять показатель преломления жидкости, температуру, сигналы флуоресценции и концентрацию биохимического агента [18].

Подходы к зондированию жидкости в рамках МС-ПС можно разделить на две категории: первая основана на обнаружении оптических свойств молекул с помощью поглощения света [19], люминесценции [20], или комбинационного рассеяния [21]. Вторая категория датчиков на основе МС использует волоконные резонансные характеристики, которые могут быть очень чувствительны к изменениям показателя преломления внутри полости. Такие резонансные характеристики могут быть вызваны либо брэгговскими, либо длиннопериодическими решетками [22-23],

интермодальными помехами, например, в конусах [24], поверхностными плазмонными резонансами [25, 26] или свойствами фотонной запрещенной зоны самих волноводов [27, 28]. Здесь анализируемая система заполняет один или несколько капилляров, служащих частью зондируемого резонатора, и исследуются оптические резонансы этих каналов, заполненных жидкостью.

Основное преимущество использования МС, а не эквивалентных методов, основанных на кюветах и объемной оптике, заключается в возможности получить сильный оптический отклик от небольшого объема образца, что обеспечивает высокую чувствительность [29-35].

Для нанесения фотолюминесцентного покрытия предложен метод послойного осаждения – технология получения тонких пленок, которые формируются путем нанесения чередующихся слоев противоположно заряженных материалов с промежуточными этапами промывки. Для формирования таких пленок возможно использовать погружение, вращение, распыление, электромагнетизм или флюидные технологии. В данной работе были исследованы физико-химические закономерности нанесения полимерного и нанокompозитного покрытия на внутреннюю поверхность микроструктурированного стекла с полой сердцевиной. Целью эксперимента являлась модификация внутренней поверхности (ВП) МС-ПС полимерными и фотолюминесцентными покрытиями для определения их влияния на оптические свойства волокна.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесение полимерного покрытия [36]

Первоначально было исследовано послойное нанесение на ВП МС-ПС катионного полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА) с разной молекулярной массой: низкой (100-200 кДа), средней (200-350 кДа), высокой (400-500 кДа) и анионного полистиролсульфонатом натрия (ПС). В этом исследовании нами было установлено, что с повышением числа бислоев от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МС-ПС составляет 9 нм, относительно спектра пустого МС-ПС.

Нанесение нанокompозитного люминесцентного покрытия

В качестве полимерного покрытия использовали ПДДА со средней молекулярной массой, а в качестве фотолюминесцентного покрытия – безкадмиевые квантовые точки (КТ) структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующие красным (625 нм), оранжевым (606 нм), желтым (570 нм) и зеленым (556 нм) цветом.

В работе использовали МС-ПС, содержащие пять функциональных концентрических слоев капилляров и внешний буферный слой (рис. 1), из мягкого стекла с показателем преломления $n = 1,519$ на длине волны 550 нм. Диаметр центрального капилляра составляет 194 мкм, толщина стенок для 1, 2, 3, 4 и 5-го слоя капилляров составляет 1,8; 2,6; 3,3; 4,1 и 4,7 мкм, диаметры капилляров 1, 2, 3, 4 и 5-й слоя составляют 14, 19, 25, 31 и 35 мкм, соответственно.

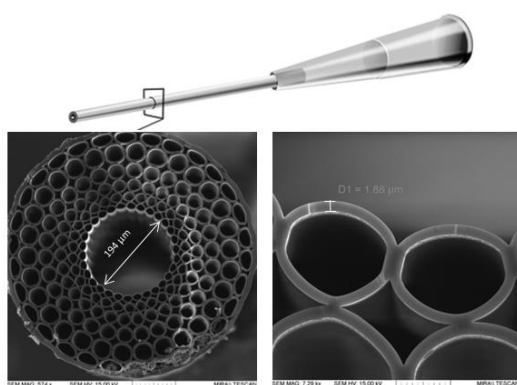


Рис. 1. Герметичное соединение МС-ПС с наконечником пипетки для регулирования потока жидкости. Изображения поперечного сечения МС-ПС, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Fig. 1. A sealed connection of the MS-MOF with a pipette tip for the flow of liquid regulation. Cross-sectional images of MS-MOF obtained by scanning electron microscopy

Структуру дважды промывали деионизированной водой. Сначала МС-ПС заполняли раствором ПДДА (конечная концентрация 2 мг/мл в 0,15 М

NaCl), несущим положительный заряд (в то время как поверхность стекла заряжена отрицательно). Раствор выдерживали внутри МС-ПС в течение 10 мин, после чего образец сливали. Молекулы ПДДА адсорбируются на внутренней поверхности благодаря кулоновскому взаимодействию с поверхностью стекла. Затем проводили промывку деионизированной водой дважды и наносили отрицательно заряженные КТ таким же способом. Процедуру повторяли для внесения желаемого количества бислоев ПДДА/КТ. Всего было подготовлено 4 образца с красными, оранжевыми, желтыми и зелеными КТ.

Методика спектральных исследований

Спектры пропускания и люминесценции образцов МС-ПС регистрировали на анализаторе AvaSpec-HS2048XL, источник излучения лампа Torlabs sl5600. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

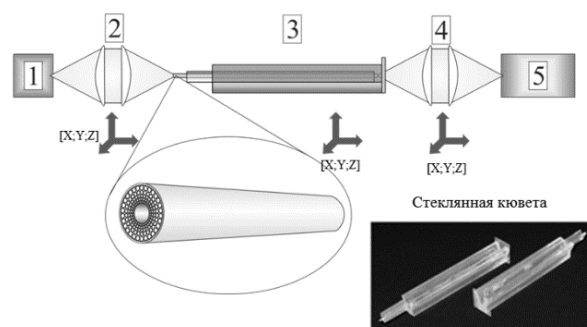


Рис. 2. Схема экспериментальной установки, включающей: 1 – широкополосный источник излучения (галогенная лампа с оптоволоконным выходом); 2, 4 – оптические элементы для фокусировки излучения, установленные на трехкоординатную подвижку; 3 – образец микроструктурного волновода, интегрированный в специальную стеклянную кювету-держатель, установленную на трехкоординатную подвижку; 5 – спектрометр Ocean Optics HR4000

Fig. 2. Scheme of the experimental plant, including: 1 – broadband radiation source (halogen lamp with fiber optic output); 2, 4 – optical elements for focusing radiation, installed on a three-coordinate slider; 3 – a sample of a microstructural waveguide integrated into a special glass cell-holder mounted on a three-coordinate slider; 5 – Ocean Optics HR4000 spectrometer

Эксперимент производили по следующему алгоритму: после установки в схему кюветы-держателя с исследуемым образцом микроструктурного волновода оптическое излучение от источника вводили в полую сердцевину исследуемого образца посредством юстировки трех подвижек, на которых установлены микрообъектив для ввода излучения, стеклянная кювета-держатель с образцом микроструктурного волновода и микрообъектив для сбора излучения. Добивались максимальной интенсивности светового сигнала на приемнике

(спектрометре). Управляющая спектрометром программа Ocean Optics Spectra Suite, установленная на персональном компьютере, позволяла отслеживать уровень сигнала в режиме реального времени. Варьируя в управляющей программе время экспозиции элементов ПЗС-линейки спектрометра добивались одного и того же заранее выбранного значения интенсивности на приемнике (100 относительных единиц интенсивности в программе спектрометра). При этом программа была настроена на автоматическую фиксацию спектра с учетом опорного спектра источника, что позволяло избавиться от влияния спектра излучения лампы и передаточной функции оптических элементов схемы на получаемый в конечном результате спектр пропускания исследуемого образца. Спектр оптического сигнала, проходящего по образцу микроструктурного волновода, записывали в файл в виде двумерного массива данных (дискретной функции), где переменной являлось значение длины волны, а значением функции – интенсивность сигнала, измеряемая в безразмерных единицах.

С целью контроля идентичности и минимизации вероятности ошибки дальнейших измерений, после регистрации и сохранения полученный спектр пропускания незаполненного волновода сравнивали с полученными ранее спектрами пропускания других образцов из той же типоразмерной линейки.

Спектры поглощения растворов КТ регистрировали с помощью спектрофотометра UV-VIS Spectrophotometer UV-1800 (Shimadzu, Япония), спектры люминесценции – на спектрофлуориметре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Agilent Technologies) в кварцевых кюветках ($l = 10$ мм).

Получение люминесцентных квантовых точек $AgInS_2/ZnS$

Люминесцентные ядра $AgInS_2$ были получены методом гидрофильного синтеза в воде по разработанной ранее в нашей группе методике [37] и покрыты оболочкой ZnS , для получения более стабильных КТ и повышения квантового выхода люминесценции. С помощью метода гель-электрофореза было установлено, что образцы КТ структуры $AgInS_2/ZnS$ имели отрицательный заряд.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены характеристики полученных КТ различных цветов люминесценции. В экспериментах использовали водные растворы КТ с оптической плотностью не более 0,2.

Таблица

Характеристики используемых в работе квантовых точек

Table. Quantum dots characteristics

Цвет испускания	Размер, нм	Дзета-потенциал, мВ	Длина волны, нм	Время жизни, нс
1-Красные	7	-41	624	766
2-Оранжевые	5,6	-53	606	693
3-Желтые	3,8	-58	570	563
4-Зеленые	2,6	-60	556	512

Установлено, что внесение в МС-ПС различного количества бислоев слоев ПДДА/КТ $AgInS_2/ZnS$ приводит к смещению спектров пропускания МС-ПС, как показано на рис. 3 на примере КТ с красным цветом испускания.

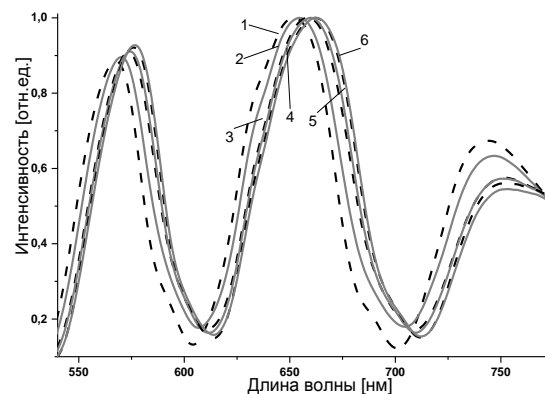


Рис. 3. Спектры пропускания МС-ПС, заполненного слоями ПДДА/КТ ($\lambda_{\text{лим}}=625$ нм): (1)-исходное, после нанесения (2)-одного, (3)-двух, (4)-трех, (5) четырех и (6) пяти бислоев
Fig. 3. HC-MOF transmission spectra filled with PDDA/QD layers: (1)-original, (2) one, (3) two, (4) three, (5) four and (6) five bilayers

Как видно из данных рис. 3, наблюдается сдвиг максимума пропускания в длинноволновую область с ростом количества бислоев. Такой эффект наблюдался для всех изученных фракций КТ.

Более тонкие эффекты наблюдаются при сопоставлении спектров после нанесения каждого отдельного слоя. Нанесение слоя фотолюминесцирующих КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесение последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. При этом величина сдвига составила до от 3 до 14 нм.

Люминесценция и ее спектры чувствительны ко всем внешним воздействиям. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние нахождения КТ внутри МС-ПС на спектры люминесценции КТ, при их послойном нанесении. Для этого были детально изучены спектры люминес-

ценции образцов МС-ПС после нанесения КТ красного (рис. 4), оранжевого, желтого и зеленого цвета испускания, отличающихся размером, поверхностным потенциалом и спектром эмиссии.

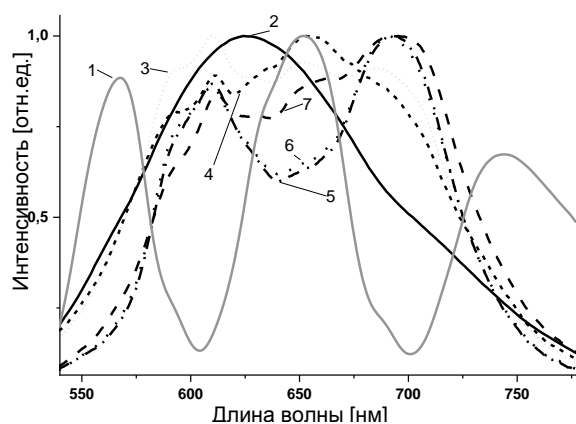


Рис. 4. Спектры люминесценции красных КТ. (1) - спектр пропускания исходного образца МС-ПС. (2) - спектр испускания раствора КТ красного цвета. Люминесценция (3) одного, (4) двух, (5) трех, (6) четырех, (7) пяти бислоев (красных) ПДДА/КТ, в МС-ПС

Fig. 4. Luminescence spectra of red QDs. (1) - transmission spectrum of the original HC-MOF sample. (2) - emission spectrum of red QD solution. Luminescence of (3) one, (4) two, (5) three, (6) four, (7) five bilayers (red) PDDA/QD, in HC-MOF

Анализ представленных спектров позволяет установить ряд интересных эффектов: при внесении в МС-ПС КТ, люминесцирующих красным светом, получается спектр, представляющий собой суперпозицию спектра пропускания пустого МС-ПС и спектра люминесценции КТ в растворе. Положение максимумов трех полос (610; 654; 694 нм) в полученном спектре практически не зависит от количества внесенных слоев, и представляет собой выраженное распределение эмиссии КТ по ближайшим по энергии зонам пропускания МС-ПС. Из спектров люминесценции четко видно, что пропускание МС-ПС оказывает существенное влияние на изменение спектров флуоресценции КТ. Люминесценция красных КТ (625 нм) распределяется по двум полосам пропускания МС-ПС. По мере снижения длины волны максимума испускания - оранжевые (606 нм), желтые (570 нм) и зеленые (556 нм) КТ - снижается вклад длинноволновой полосы пропускания МС-ПС в общую люминесценцию. Полученные закономерности изменения люминесцентных свойств требуют более детального исследования.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проанализировано влияние полимерного и люминесцентного покрытия на оп-

тические свойства МС-ПС. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МС-ПС составляет: красные КТ 10 нм, оранжевые 11 нм, желтые 7 нм, зеленые 8 нм относительно спектра пустого МС-ПС.

При внесении КТ в виде фотолюминесцентного покрытия в МС-ПС происходит уменьшение длины волны максимума, при этом нанесение последующего слоя ПДДА - к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя причинами. Первая - это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного при внесении КТ, вероятно, как результат электростатического взаимодействия. Вторая - эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции в итоговый оптический сигнал. Также можно отметить, что предлагаемый метод модификации поверхности наночастицами путем послойного нанесения слоев заряженных компонентов показал себя вполне успешным и конкурентноспособным в сравнении с другими методами [38, 39].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ 19-32-90126 Аспиранты.

Исследование по синтезу квантовых точек выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00102.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by RFBR grant 19-32-90126 PhD students. The study on the synthesis of quantum dots was carried out at the expense of the Russian Science Foundation grant No. 21-73-00102.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Knight J.C., Birks T.A., Russell P.S., Atkin D.M. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Opt. Lett.* 1996. N 21. P. 1547-1549. DOI: 10.1364/OL.21.001547.
2. Russell P.S. Photonic-Crystal Fibers. *Lightwave Technol.* 2006. N 24. P. 4729-4749. DOI: 10.1109/JLT.2006.885258.
3. Bielawny A., Upping J., Miclea P.T., Wehrspohn R.B., Rockstuhl C., Lederer F., Peters M., Steidl L., Zentel R., Lee S.M. 3D photonic crystal intermediate reflector for micromorph thin-film tandem solar cell. *Phys. Status Solidi.* 2008. N 205. P. 2796-2810. DOI: 10.1002/pssa.200880455.
4. Wolfbeis O.S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Anal. Chem.* 2008. N 80. P. 4269-4283. DOI: 10.1021/ac060490z.
5. Bosch M.E., Sanchez A.J.R., Rojas F.S., Ojeda C.B. Recent development in optical fiber biosensors. *Sensors.* 2007. N 7. P. 797-859. DOI: 10.3390/s7060797.

6. **Seise B., Csaki A., Schwuchow A., Fritzsche W., Weber K., Cialla D., Popp J.** Microstructured optical fibre as biosensor for pathogen detection on DNA-level. *Biomed. Tech.* 2012. N 57. P. 339. DOI: 10.1515/bmt-2012-4136.
7. **Helmchen F., Fee M.S., Tank D.W., Denk W.** A miniature head-mounted two-photon microscope: High-resolution brain imaging in freely moving animals. *Neuron.* 2001. N 31. P. 903–912. DOI: 10.1016/S0896-6273(01)00421-4.
8. **Flusberg B.A., Lung J.C., Cocker E.D., Anderson E.P., Schnitzer M.J.** In vivo brain imaging using a portable 3.9 gram two-photon fluorescence microendoscope. *Opt. Lett.* 2005. N 30. P. 2272–2274. DOI: 10.1364/OL.30.002272.
9. **Utzinger U., Richards-Kortum R.R.** Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy. *Biomed. Opt.* 2003. N 8. P. 121–147. DOI: 10.1117/1.1528207.
10. **Fu L., Gu M.** Fibre-optic nonlinear optical microscopy and endoscopy. *Microsc.* 2007. N 226. P. 195–206. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2007.01777.x.
11. **Fu L., Jain A., Xie H., Cranfield C., Gu M.** Nonlinear optical endoscopy based on a double-clad photonic crystal fiber and a MEMS mirror. *Opt. Express.* 2006. N 14. P. 1027–1032. DOI: 10.1364/OE.14.001027.
12. **Flusberg B.A., Cocker E.D., Piyawattanametha W., Jung J.C., Cheung E.L.M., Schnitzer M.J.** Fiber-optic fluorescence imaging. *Nat. Methods.* 2005. N 2. P. 941–950. DOI: 10.1038/nmeth820.
13. **Noskov R.E., Zanishevskaya A.A., Shuvalov A.A., German S.V., Inozemtseva, O.A., Kochergin T.P., Lazareva E.N., Tuchin V.V., Ginzburg P., Skibina J.S., Gorin D.A.** Enabling magnetic resonance imaging of hollow-core microstructured optical fibers via nanocomposite coating. *Opt. Express.* 2019. N 7. P. 27. DOI: 10.1364/OE.27.009868.
14. **Bird D., Gu M.** Two-photon fluorescence endoscopy with a micro-optic scanning head. *Opt. Lett.* 2003. N 28. P. 1552–1554. DOI: 10.1364/OL.28.001552
15. **Kasztelaniec R., Filipkowski A., Anuszkiewicz A., Staffiej P., Stepniewski G., Pysz D., Krzyzak K., Stepień R., Klimczak M., Buczynski R.** Integrating free-form nanostructured GRIN microlenses with single-mode fibers for optofluidic systems. *Sci. Rep.* 2018. N 8. P 5072. DOI: 10.1038/s41598-018-23464-6.
16. **Engelbrecht C.J., Johnston R.S., Seibel E.J., Helmchen F.** Ultra compact fiber optic two-photon microscope for functional fluorescence imaging in vivo. *Opt. Express.* 2008. V.16. N 8. P. 5556–5564. DOI: 10.1364/OE.16.005556.
17. **Monfared A., Blevins N.H., Cheung E.L. M., Jung J.C., Popelka G., Schnitzer M.J.** In vivo Imaging of mammalian cochlear blood flow using fluorescence microendoscopy. *Otol. Neurotol.* 2006. V. 27. N 2. P. 144–152. DOI: 10.1097/01.mao.0000190708.44067.b0.
18. **Heng S., McDevitt C.A., Kostecki R., Morey J.R., Eijkelkamp B.A., Ebandorff-Heidepriem H., Monro T.M., Abell A.D.** Microstructured optical fiber-based biosensors: reversible and nanoliter-scale measurement of zinc ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. N 20. P. 12727–12732. DOI: 10.1021/acsami.6b03565.
19. **Euser T.G., Chen J.S. Y., Scharrer M., Russell P.S.J., Farrer N.J., Sadler P.J.** Quantitative broadband chemical sensing in air-suspended solid-core fibers. *Appl. Phys.* 2008. V. 103. N 10. P. 103108. DOI: 10.1063/1.2924408.
20. **Afshar S., Warren-Smith S.C., Monro T.M.** Enhancement of fluorescence-based sensing using microstructured optical fibres. *Opt. Express.* 2007. V. 15. N 26. P. 17891–17901. DOI: 10.1364/OE.15.017891.
21. **Pristinski D., Du H.** Solid-core photonic crystal fiber as a Raman spectroscopy platform with a silica core as an internal reference. *Opt. Lett.* 2006. V. 31. N 22. P. 3246–3248. DOI: 10.1364/OL.31.003246.
22. **Rindorf L., Jensen J.B., Dufva M., Pedersen L.H., Hoiby P.E., Bang O.** Photonic crystal fiber long-period gratings for biochemical sensing. *Opt. Express.* 2006. V. 14. N 18. P. 8224–8231. DOI: 10.1364/OE.14.008224.
23. **Rindorf L., Bang O.** Highly sensitive refractometer with a photonic-crystal-fiber long-period grating. *Opt. Lett.* 2008. V. 33. N 6. P. 563–565. DOI: 10.1364/OL.33.000563.
24. **Monzón-Hernández D., Minkovich V.P., Villatoro J., Kreuzer M.P., Badenes G.** Photonic crystal fiber microtaper supporting two selective higher-order modes with high sensitivity to gas molecules. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. N 8. P. 081106. DOI: 10.1063/1.2973641.
25. **Hassani A., Skorobogatiy M.** Design of the microstructured optical fiber-based surface plasmon resonance sensors with enhanced microfluidics. *Opt. Express.* 2006. V. 14. N 6. P. 11616–11621. DOI: 10.1364/OE.14.011616.
26. **Gauvreau B., Hassani A., Fehri M.F., Kabashin A., Skorobogatiy M.** Photonic bandgap fiber-based surface plasmon resonance sensors. *Opt. Express.* 2007. V. 15. N 18. P. 11413–11426. DOI: 10.1364/OE.15.011413.
27. **Pidenko S.A., Burmistrova N.A., Shuvalov A.A., Chibrova A.A., Skibina Y.S., Goryacheva I.Y.** Microstructured optical fiber-based luminescent biosensing: Is there any light at the end of the tunnel. *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1019. P. 14–24. DOI: 10.1016/j.aca.2017.12.010.
28. **Granzow N., Uebel P., Schmidt M.A., Tverjanovich A.S., Wondraczek L., Russell P.S.J.** Bandgap guidance in hybrid chalcogenide silica photonic crystal fibers. *Opt. Lett.* 2011. V. 36. N 13. P. 2432–2434. DOI: 10.1364/OL.36.002432.
29. **Wu D.K.C., Kuhlmeier B.T., Eggleton B.J.** Ultrasensitive photonic crystal fiber refractive index sensor. *Opt. Lett.* 2009. V. 34. N 3. P. 322–324. DOI: 10.1364/OL.34.000322.
30. **Zheltikov A.M.** Colors of thin films, antiresonant phenomena in optical systems, and the limiting loss of modes in hollow optical waveguides. *Phys. Uspekhi.* 2008. V. 51. N 6. P. 591–600. DOI: 10.3367/UFNr.0178.200806d.0619.
31. **Skibina J. S., Malinin A.V., Zanishevskaya A.A., Tuchin V.V.** Photonic crystal waveguide sensing. Portable biosensing food toxicants environmental pollutants. *CRC Press.* 2013. P. 1–32. DOI: 10.1201/b15589-2.
32. **Fu C.Y., Soh K.S., Ramaswamy B., Kumar A., Olivo M.** Highly sensitive SERS detection of cancer proteins in low sample volume using hollow core photonic crystal fiber. *Biosens. Bioelectron.* 2012. V. 33. N 1. P. 293–298. DOI: 10.1016/j.bios.2011.12.056.
33. **Yu Y., Li X., Hong X., Deng Y., Song K., Geng Y., Wei H., Tong W.** Some features of the photonic crystal fiber temperature sensor with liquid ethanol filling. *Opt. Express.* 2010. V. 18. N 15. P. 15383–15388. DOI: 10.1364/OE.18.015383.

34. **de Matos C.J.S., Cordeiro C.M.B., Dos Santos E.M., Ong J.S.K., Bozolan A., Cruz C.H.B.** Liquid-core, liquid-cladding photonic crystal fibers. *Opt. Express*. 2007. V. 15. N 18. P. 11207–11212. DOI: 10.1364/OE.15.011207.
35. **Cox F.M., Argyros A., Large M.C.J.** Liquid-filled hollow core microstructured polymer optical fiber. *Opt. Express*. 2006. V. 14. N 9. P. 4135–4140. DOI: 10.1364/OE.14.004135.
36. **Kochergin T.P., Skibina Y.S., Gorin D.A., Goryacheva I.Y.** Polymer coating on the inner surface of a microstructured hollow core waveguides //Saratov Fall Meeting 2019: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine. *Internat. Soc. Opt. Photon.* 2020. V. 11457. P. 114571D. DOI: 10.1117/12.2564631.
37. **Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V., Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D., Eychmüller A.** A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. N 16. P. 9032–9042. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00849.
38. **Суров О.В., Воронова М.И., Рублева Н.В., Захаров А.Г., Аффинеевский А.В.** Синтез и свойства конъюгатов нанокристаллической целлюлозы с активными красителями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64 Вып. 2. С. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6207.
- Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Zakharov A.G., Afineevskii A.V.** Synthesis and properties of nanocellulose-dye conjugates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 2. P. 10-18 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6207.
39. **Кропачева О.И., Кудимова Д.В., Жеребцов Д.А.** Нанесение частиц серебра на твердую поверхность с участием блок-сополимера полистирола и полиэтиленгликоля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 70-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6620.
- Kropacheva O.I., Kudimova D.V., Zherebtsov D.A.** Deposition of silver particles on the solid surfaces with the participation of block copolymer of polystyrene and polyethylene glycol *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 70-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6620.

*Поступила в редакцию 10.03.2022
Принята к опубликованию 17.10.2022*

*Received 10.03.2022
Accepted 17.10.2022*