

Хариноева Т. А., Мартынов И. Л., Баранова А. А., Вербицкий Е. В.,  
Чистяков А. А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАБИЛЬНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В МИКРОРЕЗОНАТОРАХ ИЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*Аннотация.* Одним из перспективных методов детектирования взрывчатых веществ является оптический флуоресцентный метод. Он основан на тушении флуоресценции чувствительного люминофора при его взаимодействии с молекулами взрывчатого вещества за счет фотоиндуцированного переноса электрона. Параметры флуоресцентных сенсоров могут быть улучшены за счет внедрения люминофора в пористую среду с развитой поверхностью, например, в матрицу пористого кремния со свойствами фотонного кристалла. Работа подобных сенсоров в реальных условиях осложняется за счет неспецифического падения флуоресцентного сигнала. Одной из причин деградации флуоресценции является фотодegradация под действием возбуждающего излучения, в особенности синего и УФ спектрального диапазона. Данная работа посвящена исследованию фотостабильности люминофоров классов производные пиримидина и полифениленвинилены, внедренных в микрорезонатор из пористого кремния.

*Ключевые слова:* фотостабильность, сенсоры, пиримидины, полифениленвинилены, пористый кремний, микрорезонатор.

*Abstract.* One of the promising methods for detecting explosives is an optical fluorescence method. It is based on the fluorescence quenching of a sensitive luminophore during its interaction with explosive molecules due to the photoinduced electron transfer. Parameters of the fluorescent sensors can be improved by embedding the luminophore into porous medium with developed surface, for example, into a porous silicon matrix with the properties of a photonic crystal. The operation of such sensors in real conditions is complicated by the process of a nonspecific degradation in the fluorescent signal. One of the reasons of degradation of fluorescence is the photodegradation under the action of exciting radiation, especially in blue and UV spectral range. This work is dedicated to the study of photostability of luminophores that belong to classes of pyrimidine and polyphenylenevinylene derivatives embedded into porous silicon microcavity

*Keywords:* photostability, sensors, pyrimidines, PPV, porous silicon, microcavity.

### Введение

В настоящее время активно развивается флуоресцентный метод детектирования нитроароматических соединений и других взрывчатых веществ. Данный метод основан на тушении флуоресценции (ФЛ) чувствительного люминофора за счет фотоиндуцированного переноса электрона при взаимодействии с молекулами взрывчатого вещества [1, 2]. Данный метод может быть реализован как в жидкости, так и, что более ценно с практической точки

зрения, в газовой фазе [3-7]. Преимуществами такого подхода являются бесконтактность, отсутствие предварительной пробоподготовки, низкое энергопотребление и малые габариты соответствующих детекторов. В качестве чувствительных люминофоров в настоящее время используют различные вещества [8-11], среди которых наиболее популярными являются низкомолекулярные органические люминофоры [4, 12-13] и органические полимеры с сопряженными связями [5, 7, 10-11].

Полимеры с сопряженными связями обеспечивают возможность эффективной пространственной миграции возбужденного экситона [2], в результате чего одна молекула аналита может привести к тушению значительного фрагмента полимерной цепи. В низкомолекулярных люминофорах эффект миграции экситона отсутствует; в результате тушение флуоресценции в сенсорах на их основе происходит по механизму, когда на одну молекулу люминофора приходится одна молекула аналита. Однако, они могут обладать значительным временем жизни возбужденного состояния [9], их синтез проще, а структура и энергетический спектр разнообразней, что потенциально позволяет создавать более селективные сенсоры.

Для улучшения эффективности сбора флуоресцентного сигнала и увеличения эффективной площади поверхности сенсора чувствительные люминофоры могут быть нанесены на поверхности с волноводным эффектом [6] или внедрены в матрицы с развитой поверхностью [4]. В качестве удачного примера такой матрицы можно привести пористый кремний (ПК) [14], структуры на основе которого дополнительно могут обладать свойствами фотонного кристалла. Люминофоры, внедренные в микрорезонаторы из ПК, демонстрируют сужение спектра флуоресценции и высокую направленность излучения [5, 15].

В целом, приборы для детектирования взрывчатых веществ на основе метода тушения флуоресценции демонстрируют на сегодняшний день чувствительность, сравнимую с другими общепризнанными методиками, например, спектрометрией ионной подвижности и газовой хроматографией. Так, заявленная чувствительность некоторых разработок достигает  $10^{-13} - 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup> [4] и  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup> [6].

Вместе с тем для обеспечения корректной работы сенсорного элемента в реальных условиях, необходимо учитывать другие эффекты, влияющие на амплитуду флуоресцентного сигнала. Среди таких эффектов можно выделить эффект естественной фотодеградации люминофоров под действием возбуждающего излучения, в особенности синего и УФ спектрального диапазона. Под действием такого излучения в люминофорах могут происходить фотохимические реакции, в частности, реакция фотоокисления [16, 17].

Настоящая работа посвящена исследованию фотостабильности низкомолекулярного люминофора 5triphenylamino-4-(triphenylaminothiophen-2-yl)-pyrimidine (HEM-461) и полимера с сопряженными связями poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV), внедренных в микрорезонаторы из пористого кремния. Оба люминофора демонстрируют чувствительность флуоресценции к парам нитроароматических соединений [3, 7, 16] и являются перспективными для практических применений.

### **Образцы и методика эксперимента**

Полимер MDMO-PPV был приобретен в Sigma-Aldrich и использовался без какой-либо дополнительной очистки. Низкомолекулярный люминофор HEM-461 был синтезирован в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

Микрорезонаторы из ПК были изготовлены стандартным методом электрохимического анодирования монокристаллического кремния [18] в спиртовом растворе 50% плавиковой кислоты (в соотношении HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 3:7). Были использованы пластины р-типа, легированные бором с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0,003-0,005 Ом·см производства Telecom-STV. Плотность тока травления составляла 4,6 мА/см<sup>2</sup> для слоев низкой пористости и 65 мА/см<sup>2</sup> для слоев высокой пористости. Времена травления подбирались таким образом, чтобы характерная толщина слоев составляла около 90 нм и 120 нм для слоев низкой и высокой пористости соответственно. Параметры пористости и толщины слоев оценивались на основе данных работы [19]. После изготовления микрорезонаторы подвергались термическому окислению при температуре 700 °С.

Изготовленные микрорезонаторы состояли из двух брэгговских зеркал и расположенной между ними полости. Верхнее брэгговское зеркало образовано 4 парами слоёв высокой и низкой пористости и дополнительным первым слоем низкой пористости [5], нижнее – 15 парами слоёв. Резонаторный слой был образован слоем высокой пористости удвоенной толщины.

Внедрение люминофоров в микрорезонаторы производилось из раствора при повышенном давлении 3 атм [20]. В качестве растворителя использовался толуол, раствор имел концентрацию 0,5 мг/мл как для HEM-461, так и для MDMO-PPV. Характерное время выдерживания микрорезонаторов в растворе люминофоров при повышенном давлении составляло 3 мин. Механизм внедрения основан на действии капиллярных сил [5], а повышенное давление призвано стабилизировать этот процесс и сделать его более эффективным [20].

Для измерения оптических характеристик изготовленных образцов использовалась модульная спектральная система на основе спектрометра Ocean Optics USB2000+, укомплектованного вольфрамовым галогенным источником LS-1 и лазерным диодом с длиной волны излучения 450 нм.

Исследуемый образец во время проведения экспериментов располагался в герметичной камере, атмосферу в которой можно было менять с воздушной на азотную, а также проводить измерения при пониженном давлении (до 3 мбар). Для измерения спектров отражения использовался волоконный зонд QR200-7-UV-VIS и эталонное интерференционное зеркало BB05-E02 (Thorlabs). При измерении спектров флуоресценции излучение лазерного диода фокусировалось на поверхности микрорезонатора с помощью ахроматического конденсора PS-2 (Solar LS). Сбор флуоресцентного сигнала производился с помощью этого же конденсора. Спектральное разделение флуоресцентного и возбуждающего излучений производилось с помощью дихроичного зеркала. Интенсивность возбуждающего излучения ( $I_{ex}$ ) на поверхности образца могла варьироваться в диапазоне от 0,05 до 10 Вт/см<sup>2</sup>. Для регистрации временной зависимости сигнала флуоресценции люминофоров в матрице ПК для каждой интенсивности возбуждающего излучения использовалась отдельная точка (область) на поверхности образца. Полученные зависимости нормировались на начальную амплитуду сигнала.

### **Результаты и обсуждение**

Спектральные характеристики изготовленных образцов приведены на рисунке 1. Видно, что изготовленные микрорезонаторы имеют широкую запрещенную фотонную зону в диапазоне от 500 до 750 нм и узкую собственную моду с характерной шириной на полувысоте 5-7 нм. Положение собственной моды приходилось на длину волны из диапазона 565-570 нм. В пределах одного образца спектр отражения демонстрировал достаточно высокую стабильность, что косвенно свидетельствует об однородности изготовленных фотонных структур.

При внедрении в микрорезонатор спектры флуоресценции как НЕМ-461, так и MDMO-PPV претерпевали значительные изменения. Сами спектры сужались, а их максимум смещался на длину волны, соответствующей собственной моде микрорезонатора. При этом излучение флуоресценции приобретало высокую степень направленности. Согласно современным представлениям данные эффекты обусловлены многолучевой интерференцией и модификацией плотности фотонных состояний в микрорезонаторах и других фотонных структурах [15].

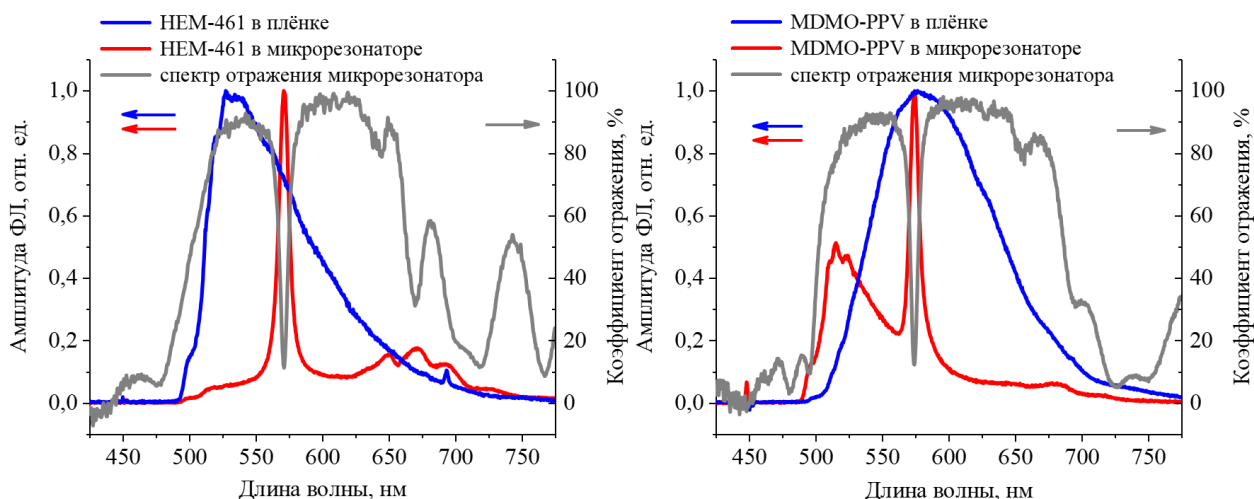


Рисунок 1 – Спектры отражения микрорезонаторов из ПК и флуоресценции НЕМ-461 (слева) и МДМО-РРV (справа) в микрорезонаторе и в плёнке

Измеренные зависимости амплитуды флуоресценции ( $I_f$ ) от времени при различных интенсивностях возбуждения на воздухе в условиях нормального давления для органических люминофоров НЕМ-461 и МДМО-РРV представлены на рисунке 2.

Как видно на графиках, по мере воздействия на образцы возбуждающего излучения наблюдается постепенное падение амплитуды сигнала. Для обоих образцов скорость падения флуоресцентного сигнала монотонно увеличивалась по мере возрастания интенсивности возбуждающего излучения. При этом характер зависимостей также менялся. Для  $I_{ex}$  менее  $0,2 \text{ Вт/см}^2$  экспериментальные кривые удовлетворительно приближались моноэкспоненциальной зависимостью. При большем значении  $I_{ex}$  аналогичное приближение могло быть выполнено только с помощью суммы двух или трех экспоненциальных функций с весовыми коэффициентами  $A_i$  (1).

$$I_{fl}(t) = \sum_i A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

При этом характерные значения  $\tau_i$  могли отличаться более чем на порядок.

Согласно литературным данным причиной наблюдаемой деградации флуоресценции являются фотохимические реакции [16-17, 21-22], характерные для органических молекул с сопряженными  $\pi$ -связями. Для выяснения степени влияния молекул кислорода на наблюдаемую фотодegradацию флуоресцентного сигнала были проведены дополнительные измерения в азотной среде и в воздушной среде при пониженном давлении. Было обнаружено, что в обоих случаях при идентичных значениях интенсивности возбуждающего излучения

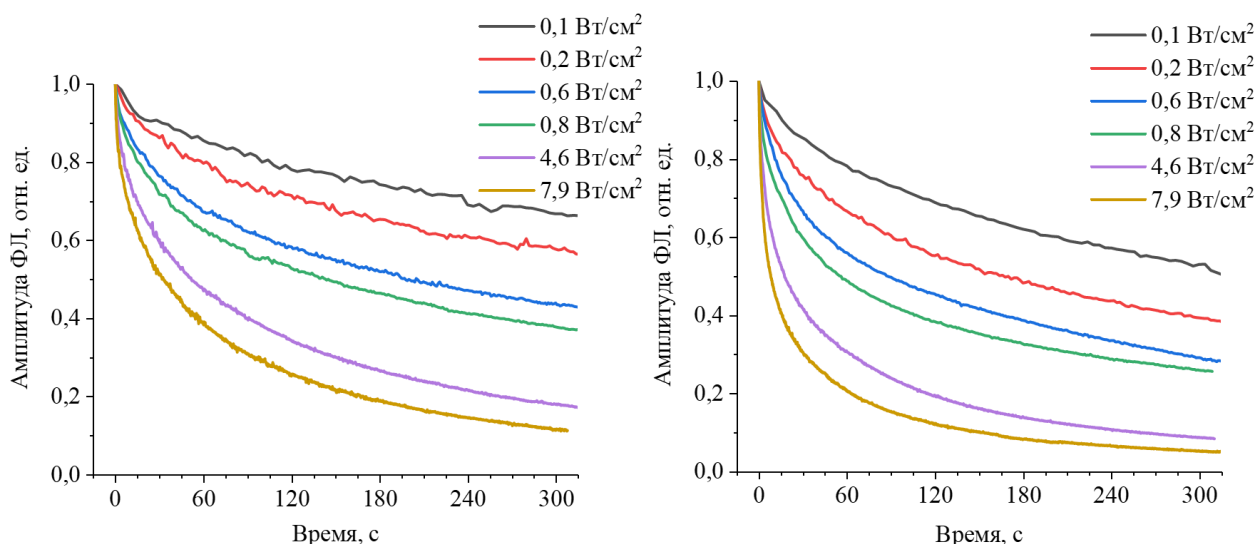


Рисунок 2 – Графики зависимости амплитуды флуоресценции от времени при различных интенсивностях возбуждающего излучения для образцов с НЕМ-461 (слева) и МДМО-РРV (справа) на воздухе при нормальном давлении

скорость падения флуоресцентного сигнала замедлилась на порядок, как для НЕМ-461, так и для МДМО-РРV. Таким образом, можно сделать вывод, что основной причиной наблюдаемой деградации флуоресценции являются фотохимические реакции с участием молекул кислорода, в частности реакция фотоокисления [21, 23]. В процессе этих реакций постепенно снижается концентрация молекул люминофора, способных эффективно флуоресцировать под действием возбуждающего излучения  $n_l$ . Для описания динамики изменения  $n_l$  в процессе фотохимической реакции можно воспользоваться кинетическим уравнением вида (2):

$$-\frac{dn_l(t)}{dt} = k \cdot n_l^* \cdot n_{O_2}, \quad (2)$$

где  $n_l^*$  – концентрация молекул люминофора, находящихся в возбужденном состоянии;  $n_{O_2}$  – концентрация молекул кислорода;  $k$  – константа скорости фотохимической реакции.

Интенсивность возбуждающего излучения в работе на несколько порядков ниже характерной интенсивности насыщения электронных переходов в органических молекулах [24]. Следовательно, можно считать, что концентрация возбуждённых молекул люминофора пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения и описывается формулой (3) [25].

$$n_l^* = \frac{\sigma \cdot \tau}{\hbar \omega} \cdot I_{ex} \cdot n_l, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – сечение поглощения возбуждающего излучения;  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния люминофора;  $\hbar\omega$  – энергия кванта возбуждающего излучения.

С учетом (3) решение уравнения (2) можно записать в виде (4).

$$n_l(t) = n_l(0) \cdot \exp(-t/\tau), \quad (4),$$

$$\text{где } 1/\tau = k \cdot \frac{\sigma \cdot \tau}{\hbar\omega} \cdot I \cdot n_{O_2}.$$

В силу того, что сигнал флуоресценции прямо пропорционален  $n_l$ , выражение для зависимости флуоресцентного сигнала от времени также должно иметь моноэкспоненциальный вид. При этом скорость деградации флуоресценции должна быть пропорциональна произведению интенсивности возбуждающего излучения на концентрацию молекул кислорода.

Как было отмечено ранее, эмпирически было установлено, что экспериментальные данные с высокой точностью могут быть приближены суммой нескольких экспоненциальных зависимостей, с различными характерными временами  $\tau$  (1). Обнаруженная не моноэкспоненциальность зависимости амплитуды флуоресценции от времени воздействия возбуждающего излучения указывает на неоднородность условий протекания фотохимических реакций в пределах облучаемой области исследуемых образцов. Экспериментальные данные свидетельствуют, что данная неоднородность возрастает при увеличении интенсивности возбуждающего излучения. Анализ выражения (4) показывает, что различные значения  $\tau$  могут быть обусловлены разницей в интенсивности возбуждающего излучения  $I_{ex}$  и различным значением концентрации молекул кислорода. Профиль интенсивности возбуждающего излучения как по площади облучаемой поверхности, так и по глубине образца не может зависеть от абсолютного значения  $I_{ex}$ . С другой стороны, проникновение молекул кислорода вглубь микрорезонатора происходит за счет диффузии, скорость которой в пористой среде ограничена [26]. Таким образом, разумно предположить, что по мере увеличения интенсивности возбуждающего излучения концентрация молекул кислорода в глубине микрорезонатора не успевает восстанавливаться. В результате формируется градиент концентрации молекул кислорода по глубине микрорезонатора, что в конечном счете влияет на кинетику деградации флуоресцентного сигнала исследуемых образцов.

Приближение экспериментальных данных с помощью суммы нескольких экспоненциальных функций позволяет провести количественный анализ характерного времени падения амплитуды флуоресцентного сигнала. В качестве количественной характеристики мы можем взять средневзвешенное время [27] и

скорость деградации флуоресценции, равную обратному средневзвешенному времени. Результаты такого анализа для обоих образцов представлены на рисунке 3.

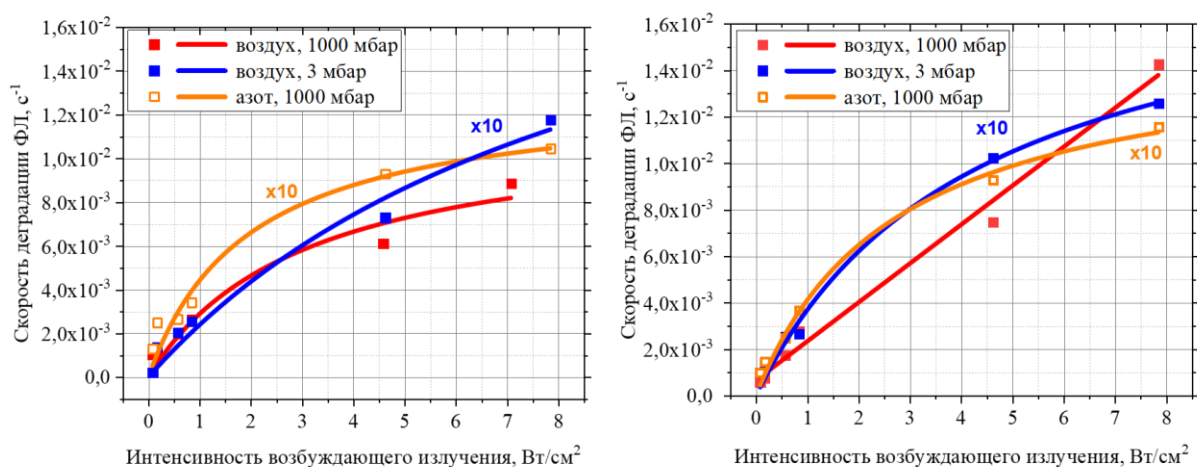


Рисунок 3 – Графики зависимости скорости деградации флуоресценции НЕМ-461 (слева) и MDMO-PPV (справа) в микрорезонаторе из ПК от интенсивности возбуждающего излучения при различных условиях

Видно, что при возрастании интенсивности возбуждающего излучения происходит увеличение скорости деградации флуоресценции. Скорость фотодegradации на воздухе при атмосферном давлении для образцов на основе MDMO-PPV несколько выше, чем для образцов на основе НЕМ-461. Кроме того, зависимость скорости фотодegradации от  $I_{ex}$  для образцов на основе MDMO-PPV близка к линейной, в то время как для образцов на основе НЕМ-461 скорость деградации постепенно переходит в насыщение. Таким образом, экспериментальные данные указывают, что на воздухе образцы на основе НЕМ-461 обладают большей фотостабильностью.

При снижении концентрации молекул кислорода в окружающей среде за счет вакуумирования или напуска азота скорость фотодegradации для всех образцов падает минимум на порядок. При этом для всех образцов уже при  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup> представленные зависимости начинают заметно отклоняться от линейных и постепенно выходят на насыщение. Данный результат согласуется с предположением о том, что скорость деградации флуоресценции под действием возбуждающего излучения в исследуемых образцах ограничена скоростью диффузии молекул кислорода вглубь микрорезонатора из ПК.

Для сравнения в рамках работы дополнительно были проведены исследования для образцов MDMO-PPV и НЕМ-461 в виде пленок на стеклянных подложках с характерной толщиной  $\sim 100$  нм. Данные образцы были получены



методом центрифугирования растворов люминофоров в толуоле. Было установлено, что образцы в виде пленок также демонстрируют значительную деградацию флуоресценции под действием возбуждающего излучения. Однако, при одинаковой интенсивности возбуждающего излучения скорость фотодеградации флуоресценции люминофора в плёнке значительно (до 5 раз) превышает скорость фотодеградации люминофора в микрорезонаторе из ПК. Это указывает на более высокую фотостабильность используемых люминофоров при их внедрении в матрицу из ПК.

### **Заключение**

В процессе исследований продемонстрировано, что амплитуда флуоресценции люминофоров НЕМ-461 и МДМО-РРV, внедренных в микрорезонаторы из ПК, под действием непрерывного возбуждающего излучения с длиной волны 450 нм и интенсивностью возбуждения в диапазоне 1-10 Вт/см<sup>2</sup> деградирует более чем в двое на временном интервале в несколько минут. Было установлено, что на воздухе при атмосферном давлении скорость падения амплитуды флуоресценции для образцов на основе полимера МДМО-РРV линейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения вплоть до 10 Вт/см<sup>2</sup>, в то время как для образцов на основе НЕМ-461 скорость деградации флуоресценции постепенно переходит в насыщение.

При снижении концентрации молекул кислорода в окружающей среде за счет понижения давления до 3 мбар или замены воздушной среды на азотную скорость фотодеградации исследуемых образцов снизилась на порядок. При этом для всех образцов, в том числе и для образцов на основе МДМО-РРV, зависимости скорости фотодеградации от интенсивности возбуждающего излучения имеют нелинейный характер и постепенно выходят на насыщение.

Полученные экспериментальные данные и сведения из литературных источников указывают, что наиболее вероятной причиной процесса фотодеградации исследуемых образцов являются фотохимические реакции с участием молекул кислорода, в частности, реакция фотоокисления. Сделано предположение, что насыщение скорости деградации флуоресценции обусловлено ограниченной скоростью диффузии молекул кислорода внутрь микрорезонатора из пористого кремния. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации режимов возбуждения флуоресцентных сенсоров молекул нитроароматических соединений на базе фотонных структур из пористого кремния.

## Благодарности

Вербицкий Е. В выражает благодарность за финансовую поддержку в части синтеза Министерству науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания на проведение научных исследований (проект номер АААА-А19-119011790132-7).

## Библиографический список

1. Buryakov I. A. Optical chemical sensors for the detection of explosives and associated substances / I. A. Buryakov, T. I. Buryakov, V. T. Matsaev. – DOI 10.1134/S1061934814070041 // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 69, Iss. 7. – P. 616–631.
2. Sun X. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials / X. Sun, Y. Wang, Y. Lei. – DOI 10.1039/C5CS00496A // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44, Iss. 22. – P. 8019–8061.
3. Conjugated polymer-based explosives sensor: Progresses in the design of a handheld device / L. Marques, H. D. Burrows, L. M. Martelo, T. Neves. – DOI 10.1109/icsens.2014.6985278 // IEEE Sensors. – 2014. – Vol. 203. – P. 1415–1418.
4. New 4,5-di(hetero)arylpyrimidines as sensing elements for detection of nitroaromatic explosives in vapor phase / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. I. Lugovik [et al.]. – DOI 10.1016/j.dyepig.2016.10.039 // Dyes and Pigments. – 2016. – Vol. 137. – P. 360–371.
5. Deep Infiltration of Emissive Polymers into Mesoporous Silicon Microcavities: Nanoscale Confinement and Advanced Vapor Sensing / N. A. Tokranova, S. Novak, J. Castracane, I. Levitsky. – DOI 10.1021/JP405071N // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, Iss. 44. – P. 22667–22676.
6. Using novel fluorescent polymers as sensory materials for above-ground sensing of chemical signature compounds emanating from buried landmines / C. J. Cumming, C. Aker, M. Fisher [et al.]. – DOI 10.1109/36.927423 // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. – 2001. – Vol. 39, Iss. 6. – P. 1119–1128.
7. Silicon photonic structures with embedded polymers for novel sensing methods / E. Osipov, I. Martynov, D. Dovzhenko [et al.]. – DOI 10.1134/S0030400X17010222 // Optics and Spectroscopy. – 2017. – Vol. 122, Iss. 1. – P. 74–78.
8. Hu Z. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection / Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li. – DOI 10.1039/C4CS00010B // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43, № 16. – P. 5815–5840.
9. Fei T. Highly sensitive TNT photoluminescent sensing by a phosphorescent complex / T. Fei, K. Jiang, T. Zhang. – DOI 10.1016/j.snb.2014.03.088 // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 199. – P. 148–153.
10. Gopalakrishnan D. Direct detection of RDX vapor using a conjugated polymer network / D. Gopalakrishnan, W. Dichtel. – DOI 10.1021/ja402668e // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Vol. 135, Iss. 22. – P. 8357–8362.
11. Turn-off Fluorescent Sensing of Energetic Materials using Protonic Acid doped Polyaniline: A Spectrochemical Mechanistic Approach / P. Veerabhadragouda, Sh.

- D. Pattathil, V. B. Patil [et al.]. – DOI 10.1007/s10854-021-06537-7 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2020. – Vol. 647, Iss. 4. – P. 331–340.
12. Detection of explosive vapors with a charge transfer molecule: self-assembly assisted morphology tuning and enhancement in sensing efficiency / C. Vijayakumar, G. Tobin, W. Schmitt [et al.]. – DOI 10.1039/b921520d // *Chemical communications*. – 2010. – Vol. 46, Iss. 6. – P. 874–876.
  13. Pyrimidine-based dyes embedded in porous silicon microcavities for detection of nitroaromatic compounds / I. L. Martynov, E. Osipov, Yriy A. Kuzishchin [et al.]. – DOI 10.1117/12.2534674 // *Conference: Counterterrorism, Crime Fighting, Forensics, and Surveillance Technologies III*. – 2019. – Vol. 11166. – [https://www.researchgate.net/publication/336402091\\_Pyrimidine-based\\_dyes\\_embedded\\_in\\_porous\\_silicon\\_microcavities\\_for\\_detection\\_of\\_nitroaromatic\\_compounds](https://www.researchgate.net/publication/336402091_Pyrimidine-based_dyes_embedded_in_porous_silicon_microcavities_for_detection_of_nitroaromatic_compounds) (accessed: 13.01.2021).
  14. Fluorescent polymer-porous silicon microcavity devices for explosive detection / I. A. Levitsky, W. Euler, N. Tokranova, A. Rose. – DOI 10.1063/1.2432247 // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, Iss. 4. – P. 041904.
  15. Enhancement of spontaneous emission of semiconductor quantum dots inside one-dimensional porous silicon photonic crystals / D. Dovzhenko, I. Martynov, P. Samokhvalov [et al.]. – DOI 10.1364/oe.401197 // *Optics Express*. – 2020. – Vol. 28, Iss. 15. – P. 22705–22717.
  16. Photobleaching of MEH-PPV thin films: Correlation between optical properties and the nanoscale surface photovoltage / E. Palacios-Lidon, E. Escasain, E. López-Elvira [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 117. – P. 15–21.
  17. Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core-level photoabsorption spectroscopy / D. Sutherland, J. Carlisle, P. R. Elliker [et al.]. – DOI 10.1063/1.116298 // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 68, Iss. 15. – P. 2046–2048.
  18. Sailor M. J. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications / M. J. Sailor. – Weinheim : Wiley-VCH, 2012. – XII, 249 p.
  19. Influence of electro-chemical etching parameters on the reflectance spectra of porous silicon rugate filters / R. Rakhimov, E. Osipov, D. Dovzhenko [et al.]. – DOI 10.1088/1742-6596/737/1/012026 // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 737. – P. 012026.
  20. The embedment of conjugated MDMO-PPV polymer in microcavities of porous silicon at excess pressure from solution / E. V. Osipov, I. Martynov, M. N. Kur'yanova, A. Chistyakov. – DOI 10.1134/S1063785018050103 // *Technical Physics Letters*. – 2018. – Vol. 44, Iss. 5. – P. 392–394.
  21. Dithienoquinazolines – A convenient synthesis by the oxidative photocyclization of 4,5-dithienyl-substituted pyrimidines and their photophysical properties / E. V. Verbitskiy, P. Slepukhin, M. Valova [et al.]. – DOI 10.1002/EJOC.201403212 // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014, Iss. 36. – P. 8133–8141.

22. Heteroacenes Bearing the Pyrimidine Scaffold: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties / E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, N. I. Makarova [et al.]. – DOI 10.1002/EJOC.201501450 // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 2016, Iss. 7. – P. 1420–1428.
23. Suppressing photooxidation of conjugated polymers and their blends with fullerenes through nickel chelates / M. Salvador, N. Gasparini, J. D. Perea [et al.]. – DOI 10.1039/C7EE01403A // *Energy and Environmental Science*. – 2017. – Vol. 10, Iss. 9. – P. 2005–2016.
24. Giuliano C. Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation / C. Giuliano, L. Hess // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1967. – Vol. 3, Iss. 8. – P. 358–367.
25. Orazio S. Principles of Lasers / S. Orazio, H. David. – London ; New York : Springer Science+Business Media, 2010. – DOI 10.1007/978-1-4419-1302-9.
26. Gelir A. Elucidation of the pore size and temperature dependence of the oxygen diffusion into porous silicon / A. Gelir, O. Yargi, S. Yuksel. – DOI 10.1016/J.TSF.2017.07.007 // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 636. – P. 602–607.
27. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy / J. R. Lakowicz. – New York : Springer, 2006. – XXVI, 954 p.