



نشر واگردونی رو به بالای مرئی نانوذرات فلوراید استرانسیوم آلاینده با Yb^{3+} و Tm^{3+} پایدارسازی شده با سیترات

مریم السادات قرشی^۱، سید حمیدرضا مداح حسینی^۲ و عزالدین مهاجرانی^۳

۱. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳. پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

پست الکترونیکی: ghorashi@mehr.sharif.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۲/۲۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۴/۱۵)

چکیده

نانوذرات SrF_2 آلاینده با Yb^{3+} و Tm^{3+} از طریق تکنیک گرمایی ساده سنتز شدند. یونهای سیترات به عنوان عامل پوشاننده سطح به محلول واکنش اضافه شدند. نانوذرات واگردونی رو به بالای به دست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیفسنجی پراش الکترونی پرتو x (EDS)، پراش پرتو x (XRD)، پراش نور پویا (DLS)، پتانسیل زتا، طیفسنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) و نورتابی با استفاده از لیزر ۹۸۰ nm شناسایی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده یونهای حاکی نادر (Na^+) که کاتیونهای نمک سیترات هستند می توانند به عنوان جبران کننده بار وارد شبکه میزبان شوند. نشر واگردونی رو به بالا در مناطق مرئی و فرسرخ با تابش لیزر ۹۸۰ nm مشاهده شد. نانوذرات با توزیع اندازه باریک و ریخت شناسی کروی یکنواخت به طور مستقیم در آب قابل پخش هستند و سوسپانسیون کاملاً شفاف را تشکیل می دهند. اندازه ذرات 100 ± 10 nm است. نفوذ بالای طول موج نور تهییجی فرسرخ به بافت، این نانوذرات را برای هدفگیری تومورها در بافت های عمیق به منظور تصویربرداری زیستی و درمان فتودینامیک مناسب می کند.

واژه های کلیدی: نانوذرات واگردونی رو به بالا، فلوراید استرانسیوم، آلاینده های Yb و Tm، سنتز گرمایی، خواص نوری

۱. مقدمه

نورتابی و پارامغناطیسی آنها در بسیاری از کاربردهای تکنولوژی قابل بهره برداری است [۱-۴]. نانوذرات آلاینده با لانتانیدها به عنوان برچسب نوری و کاوشگر (پروپ) در کاربردهای زیستی پزشکی و نیز دستگاه های فتوولتائیک مفید

اهمیت نانوذرات غیر آلی نورتاب^۱ آلاینده^۲ با لانتانیدها طی چند سال گذشته به طور پیوسته رشد کرده است؛ زیرا ویژگی های

۱. Luminescent

۲. Doped

نانوذرات واگردنی رو به بالا عموماً به وسیله روش‌هایی مانند تجزیه حرارتی سنتز می‌شوند که از اسید اولئیک به عنوان عامل پوشش سطحی استفاده می‌کنند [۲۰]. در این حالت انجام گام‌های اضافی و پیچیده‌ای برای انجام تبادل لیگاند^۶ لازم می‌شود تا این نانوذرات قابل پخش در حلال‌های قطبی باشند و بتوان از آنها در کاربردهای زیست پزشکی استفاده کرد. بنابراین، سنتز نانوذرات مبدل بالای قابل انحلال مستقیم در آب از اهمیت بالایی برخوردار است. این در حالی است که گزارش‌های کمی درباره نانوذرات واگردنی رو بالای قابل پخش مستقیم در آب وجود دارد. در این پژوهش از آنیون سیترات به عنوان یک عامل پوشش‌دهی سطحی آبدوست استفاده می‌شود که به صورت مستقیم در حین سنتز بر روی سطح نانوذرات اعمال می‌شود. همچنین انتخاب شبکه میزبان اثر تعیین کننده‌ای بر بازدهی فرایند واگردنی رو به بالا با کنترل کردن فاصله فضایی و بازدهی انتقال انرژی بین آلاینده‌ها دارد. بنابراین توسعه میزبان‌های جدید و روش‌های سنتز جدید همیشه بسیار مورد توجه است. SrF_2 به عنوان ماده میزبان فرایند واگردنی رو به بالا کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله سعی شده است که روش سنتزی آسان و مناسب از نظر زیست محیطی برای تولید نانوذرات واگردنی رو به بالا $\text{SrF}_2:\text{Yb,Tm}$ به کار گرفته شود. در این روش از یک تکنیک گرمایی^۷ ساده استفاده شده است تا نانوذرات واگردنی رو به بالای به صورت مستقیم قابل پخش در آب با بلورینگی بالا، با توزیع اندازه مناسب و ریخت شناسی یکنواخت به دست آید. این نانوذرات برای کاربرد در تصویربرداری زیستی و یا درمان فتودینامیک بسیار امیدبخش هستند.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

کلرید استرانسیوم ۶ آبه (۹۹٪) و سدیم سیترات دو آبه (۹۹٪) از شرکت کم لب^۸ تهیه شدند. فلوراید آمونیوم

۶. Ligand Exchange

۷. Hydrothermal

۸. Chem-Lab

هستند [۲، ۵-۱۰]. نانوذرات رو به بالا^۱ که منجر به نشر در انرژی‌های بالاتری نسبت به تابش تهیجی می‌شوند در نانوپزشکی که در آن به تابش فروسرخ نیاز است بسیار جذابیت دارند. میزبان‌های پایه فلئوریدی برای میزبانی یون‌های نورتاب مفید هستند و انرژی فونونی پایین آنها، کاهش رهایش‌های غیر تابشی^۲ حالات تهیجی و نیز افزایش نشر تابشی را به دنبال دارد. مخصوصاً، فلئوریدهای عناصر خاکی نادر مانند فلوراید کلسیم و فلوراید استرانسیوم نشرهای روشنی را در مناطق مرئی و فروسرخ از خود نشان می‌دهند [۳، ۸ و ۱۱-۱۵]. علاوه بر این، این نانوذرات می‌توانند به روش‌های ساده و مناسب از نظر زیست محیطی تولید شوند. لانتانیدهای سه ظرفیتی می‌توانند به صورت موفقیت‌آمیزی در ساختار بلوری فلئوریدهای فلزات قلیایی خاکی مانند CaF_2 و SrF_2 به دلیل مشابهت شعاع یونی، جای بگیرند [۱۶]؛ حتی با وجود این که نیاز به سازوکاری برای جبران بار خارجی وارد شده، بعد از جانشینی یون‌های خاکی نادر با یون‌های لانتانید سه ظرفیتی، باشد. برای این که نانوذرات به خوبی در کاربردهای زیست پزشکی به صورت درون تنی^۳ مورد استفاده قرار گیرند، نانوذرات می‌بایست به صورت مؤثری در محلول‌های زیستی قابل پخش^۴ باشند. این کار آسانی نیست؛ زیرا پایداری محلول‌های کلونیدی به اجزاء یونی موجود در محلول و به خصوص به قدرت یونی کلی بستگی دارد [۱۷] و [۱۸]. برخی عوامل پوشش سطحی مانند پلی اتیلن گلیکول (PEG)، پلی اتیلن ایمین (PEI) یا پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای پخش کردن نانوذرات نوری فعال در آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۹]. هر چند، برخی مولکول‌های آبدوست دوست کوچک مانند سیترات نیز به عنوان عامل کمپلکس ساز بسیار مناسب هستند؛ زیرا گروه‌های کربوکسیلیک دارند که می‌توانند به یون فلزی موجود در سطح نانوذرات کئوردینه^۵ شوند.

۱. Upconversion

۲. Nonradiative relaxation

۳. In-Vivo

۴. Dispersible

۵. Coordinate

تری گلايسين دوتريوم شده^۴ (DTGS) و سيستم اپتيك KBr اندازه‌گیری شد.

اندازه‌های هیدرودینامیک ذرات و توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه پراش پویای نور لیزری (DLS)^۵ سنجیده شد. دستگاه مورد استفاده Nanoseries, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK بازگشتی ۱۷۹° و یک تحلیل کننده با اندازه زیر میکرونی N5 (Beckman-Counter) با استفاده از اندازه‌گیری‌های چند زاویه‌ای (۹۰°، ۶۲/۶°، ۳۰/۱°) را به کار می‌برد. لیزر این دستگاه هلیوم-نئون است که در طول موج ۶۳۳ nm کار می‌کند.

پایداری توزیع ذرات به وسیله اندازه‌گیری پتانسیل زتا سنجیده شد. پتانسیل زتای ذرات در تعلیق با یک دستگاه الکتروفورز داپلر لیزری (Nanoseries, Malvern Instruments Ltd., UK) اندازه‌گیری شد.

از یک لیزر دیودی ۹۸۰ nm برای تهییج نانوذرات استفاده شد. نشر واگردونی رو به بالا به وسیله طیف سنج فیبر نوری (USB۴۰۰۰, Ocean Optics, USA) در جهت عمود بر تابش لیزر تهییج اندازه‌گیری شد.

۳. یافته‌ها و بحث

تصاویر FESEM برای نانوذرات (۲۲٪ Yb, ۱٪ Tm) SrF_۲ در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. قابل توجه است که نانوذرات ریخت شناسی کروی دارند و از لحاظ اندازه، یکنواختی خوبی دارند. اندازه متوسط ذرات ۱۰±۱ nm است. قطر میانگین نانوذرات از برازش کردن log-normal توزیع اندازه ذرات حدوداً ۵۰۰ نانوذره از چندین تصویر FESEM به دست آمده است. یون‌های سیترات می‌توانند به خوبی از رشد بلورهای SrF_۲ جلوگیری کنند و توزیع اندازه مناسبی را به وجود آورند. سیترات سدیم همچنین نه تنها یون‌های سیترات را برای پایداری در محیط‌های قطبی فراهم می‌کند بلکه pH لازم برای تشکیل SrF_۲ را نیز حفظ می‌کند.

(۹۸+%) از شرکت مرک^۱ تهیه شد. کلرید ایتربوم ۶ آبه (۹۹/۹%) و کلرید تولیوم ۶ آبه (۹۹/۹%) از شرکت سیگما-آلدریج^۲ تهیه شدند.

۲.۲. روش‌ها

۱.۲.۲. سنتز نانوذرات (۲۲٪ Yb, ۱٪ Tm) SrF_۲

۳/۵ mmol کلرید فلزات (استرانسیوم، ایتربیم و تولیوم) با نسبت استوکیومتری ۱:۲۲:۷۷ Sr:Yb:Tm= در ۷ ml آب یونزدایی شده حل شد. سپس ۲۰ ml محلول سیترات سدیم (۱ M) تحت هم زدن مغناطیسی به آن اضافه شد. سپس ۳ ml محلول NH_۴F (۳/۵ M) تحت هم زدن مغناطیسی به آن اضافه شد. در نهایت محلول شفاف حاصله به اتوکلاو با آستری تفلون منتقل شد و در دمای ۱۹۰°C به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. بعد از این که اتوکلاو به صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد شد، نانوذرات SrF_۲:Yb,Tm از محیط واکنش به وسیله سانتریفیوژ (۲۰ min، ۷۵۰۰rpm) جمع‌آوری شدند. فرایند شستشو سه مرتبه با توزیع مجدد نانوذرات در آب و انجام سانتریفیوژ تکرار شد. سپس نانوذرات در دمای محیط خشک شدند و بعد از آن نانوذرات به صورت مستقیم قابل پخش در آب بودند.

۲.۲.۲. مشخصه‌یابی نانوذرات

ریخت شناسی نانوذرات و تحلیل EDS به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) اندازه‌گیری شد. از میکروسکوپ TESCAN MIRA۳-XMU که با ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ KV کار می‌کند برای این منظور استفاده شد. اندازه‌گیری میزان بلورینگی، شناسایی فاز به وسیله تحلیل پراش پرتو x (هلند، Philips، XPert، XRD) با استفاده از تابش Cu Kα انجام شد.

طیف FT-IR^۳ با استفاده از دستگاه طیف سنج Thermo Nicolet Avatar 330 مجهز به آشکارساز سولفات

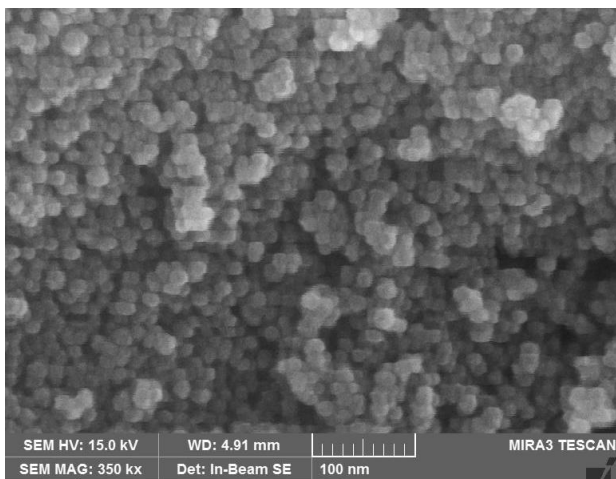
۱. merck

۲. Sigma-Aldrich

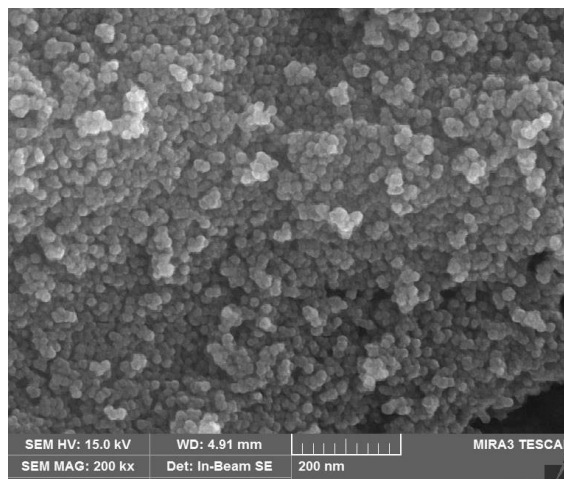
۳. Fourier transform Infrared spectroscopy

۴. Deuterated Triglycine Sulfate

۵. Dynamic Light Scattering



(ب)



(الف)

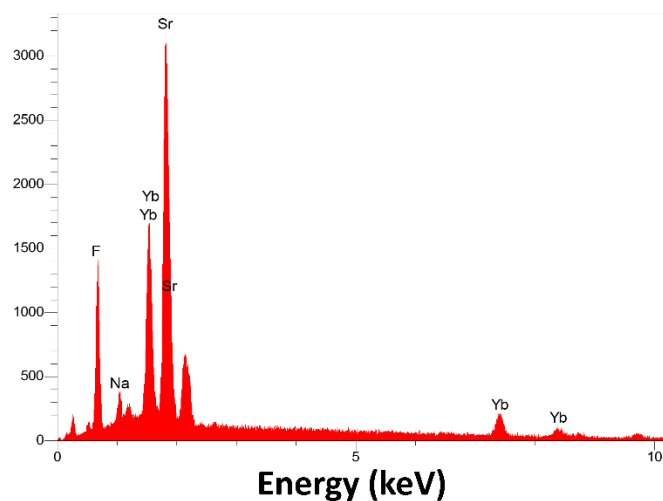
شکل ۱. تصویر میکروسکوپ FESEM نمونه SrF_2 (۲۲٪ Yb، ۲٪ Tm) در بزرگنمایی‌های (الف) $\times 200,000$ و (ب) $\times 350,000$

وسيله يون‌های کوچک‌تر Yb^{3+} منجر به کوچک‌تر شدن پارامتر شبکه شده است.

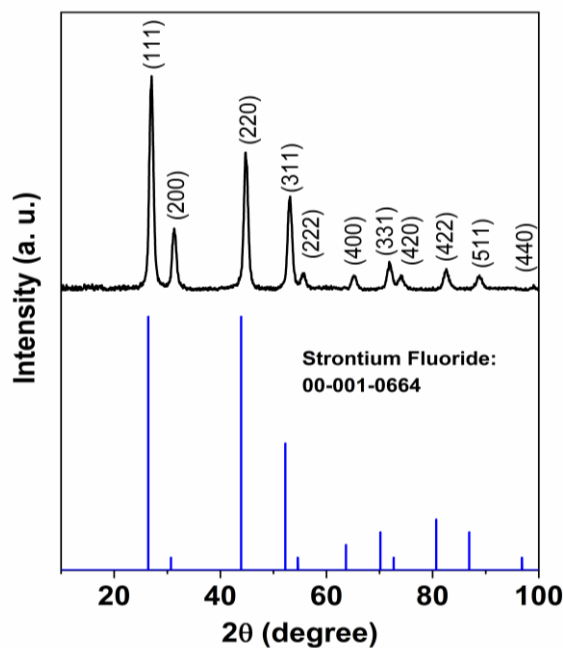
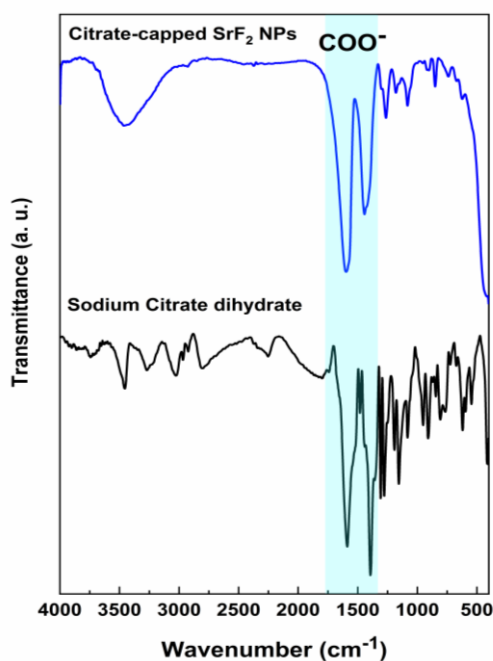
طیف FT-IR نانوذرات (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 پوشیده شده با يون‌های سیترات و نمونه سدیم سیترات به عنوان شاهد در شکل ۴ نشان داده شده است. نوارهای جذب قوی در 1400 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} را می‌توان به کشش متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیلیک سیترات نسبت داد. نوار بسیار پهن در $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل گروه هیدروکسیل سیترات است. با این حال سهمی نیز به دلیل وجود مقداری گروه هیدروکسیل در میزبان بلوری نیز وجود دارد که نقش جبران کننده بار را در نمونه‌های آلاینده ایفا می‌کنند [۲۱].

طیف DLS نانوذرات (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 در شکل ۵. ب نشان داده شده است. اندازه متوسط هیدرودینامیک نانوذرات $11/8 \text{ nm}$ با عدد شاخص پراکندگی $(PDI) 0/227$ به دست آمده است که نشان دهنده یکنواختی بالای اندازه هیدرودینامیک نانوذرات است. نانوذرات پخش شده در آب یون‌زدایی شده پتانسیل زتای منفی کوچکی ($-7/03 \text{ mV}$) دارند که نشان دهنده آن است که تنها بار منفی جزئی بر سطح نانوذرات وجود دارد (شکل ۵. ب). این رفتار نشان دهنده آن است که گروه‌های کربوکسیلیک آنیون سیترات به یون‌های

نانوذرات SrF_2 سنتز شده برای مدت دو ماه بدون هیچ گونه رسوب یا انعقاد مشهودی به صورت پخش شده در آب پایدار هستند. از این رو تحت شرایط محیطی از دست دادن سیترات از سطح نانوذرات بسیار مشکل می‌شود. همچنین محلول توزیع شده نانوذرات در آب از شفافیت بالایی برخوردار است. طیف EDS نانوذرات در شکل ۲ نشان داده شده است که وجود عناصر استرانسیموم، فلئور، ایتربوم و سدیم را در این نمونه تأیید می‌کند. یون‌های Na^+ که کاتیون‌های نمک سیترات هستند به عنوان جبران کننده بار وارد شبکه میزبان شده‌اند. طیف نشان می‌دهد که آرایش یون‌های ایتربوم به صورت موفقیت‌آمیز انجام شده است. طیف یون‌های تولیوم نیز به دلیل مقدار بسیار کم آن (۱٪ wt) در نانوذرات قابل تشخیص نبوده‌اند. طیف XRD نانوذرات (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 و طیف استاندارد مربوطه در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف نشان دهنده آن است که تمامی ذرات تک فاز (مکعبی، گروه فضایی شماره ۲۲۵، $\text{Fm}3m$) هستند و علیرغم اندازه کوچکشان از بلورینگی بسیار خوبی برخوردارند. همان طور که مشاهده می‌شود طیف XRD نانوذرات یک جابه‌جایی به سمت زوایای بزرگ‌تر نسبت به طیف استاندارد پیدا کرده است. این جابه‌جایی را می‌توان به وارد شدن موفقیت‌آمیز یون‌های لانتانیدها به داخل شبکه فلئورید نسبت داد. در حقیقت جانشینی موفقیت‌آمیز یون‌های Sr^{2+} به



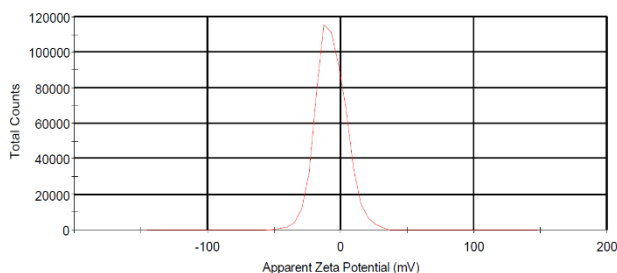
شکل ۲. طیف EDS نانوذرات (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 .



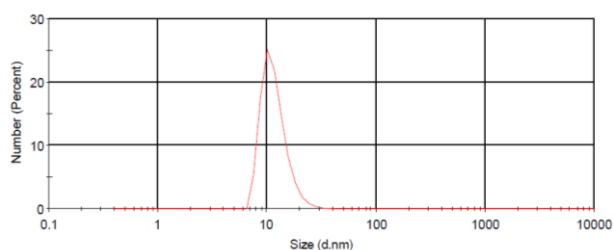
شکل ۳. طیف XRD نانوذرات (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 و طیف شکل ۴. طیف FTIR نمونه (۲۲٪ Yb، ۱٪ Tm) SrF_2 پوشیده شده با سیترات و سدیم سیترات دو آبه.

شکل ۶، طیف نشر واگردونی رو به بالای نانوذرات (۱٪ Tm، ۲۲٪ Yb) SrF_2 را تحت تهییج لیزر ۹۸۰ nm نشان می‌دهد. طیف، نشر آبی (۴۷۰ nm) قوی را نشان می‌دهد. این نانوذرات همچنین در ناحیه قرمز (۶۵۰ nm) و فروسرخ (۷۵۰-۸۰۰ nm) نیز نشر قوی از خود نشان می‌دهند. سازوکار مسئول فرایندهای

فلزی سطح نانوذرات متصل شده‌اند؛ همانگونه که در طیف FT-IR نانوذرات نیز مشهود است و توسط سایر مؤلفین نیز گزارش شده است [۲۲]. گروه‌های OH لیگاند سیترات، پیوند هیدروژنی قوی با حلال برقرار می‌کند که احتمالاً مسئول پخش شدن یکنواخت نانوذرات در آب است.

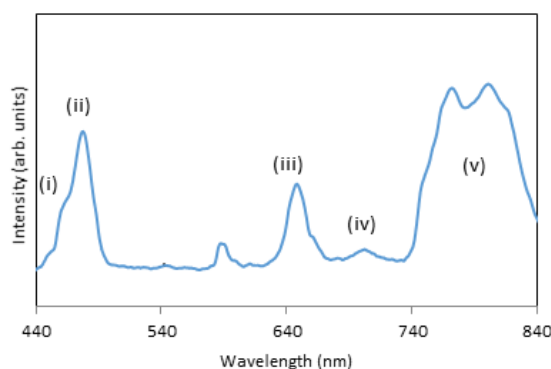
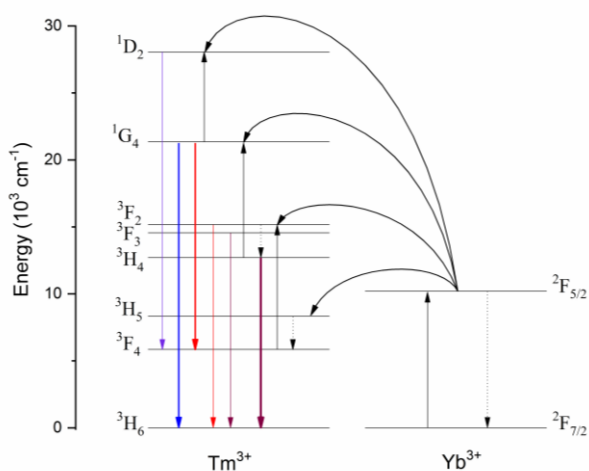


(ب)



(الف)

شکل ۵. (الف) طیف DLS و (ب) پتانسیل زتای نانوذرات (SrF_۲: ۲۲% Yb, ۱% Tm).



شکل ۶. طیف نشر واگردونی رو به بالا ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$) نانوذرات SrF_۲:۲۲% Yb, ۱% Tm. انتقال‌ها عبارتند از: شکل ۷. طرحواره فرایندهای انتقال انرژی برای یون های Tm^{۳+}/Yb^{۳+} با تهییج در طول موج ۹۸۰ nm.

(i) $1I_6 \rightarrow 3H_4$, $1D_2 \rightarrow 3F_4$; (ii) $1G_4 \rightarrow 3H_6$; (iii) $1G_4 \rightarrow 3F_4$; (iv) $3F_{4,3} \rightarrow 3H_6$; (v) $1G_4 \rightarrow 3H_5$, $3H_4 \rightarrow 3H_6$.

واگردونی رو به بالا بسیار شناخته شده است و طرحواره فرایندهای انتقال انرژی برای یون‌های Tm^{۳+}/Yb^{۳+} در شکل ۷ آورده شده است. تحت تابش نور لیزر ۹۸۰ nm، یون‌های Yb^{۳+} موجود که نقش حساسگر^۱ را ایفا می‌کنند به حالت $2F_{7/2}$ با طول عمر بالای خود تهییج می‌شوند که به صورت غیر تابشی به حالت $2F_{5/2}$ رهائش می‌یابند. در مرحله بعد به دلیل این که انرژی این حالت بسیار به انرژی مربوط به انتقال بین حالت پایه یون‌های فعالساز^۲ Tm^{۳+} ($3H_6$) و حالت تهییج شده $3H_5$ نزدیک است، فرایند انتقال انرژی $2F_{5/2} (Yb^{3+}) + 3H_6 (Tm^{3+}) \rightarrow 2F_{7/2} (Yb^{3+}) + 3F_{4,3} (Tm^{3+})$ و منجر به پر شدن حالات انرژی بالاتر $3F_4$ و $3F_3$ می‌شود (به دلیل آن که سطوح انرژی آنها

۱. Sensitizer
۲. Activator

۳. Multiphonon relaxation

یکنواختی اندازه و ریخت شناسی خوبی برخوردارند. یون Na^+ که یون مخالف عامل پوشش سطح سیترات است به عنوان جبران کننده بار وارد ساختار می شود. طیف واگردونی رو به بالای به دست آمده از نانوذرات (Yb ۱٪، Tm ۲۲٪) SrF_2 نشر آبی (470 nm) قوی را نشان می دهد. این نانوذرات همچنین در ناحیه قرمز (650 nm) و فروسرخ ($750-800 \text{ nm}$) نیز نشر قوی از خود نشان می دهند. این نتایج امیدوار کننده، امکان استفاده از این نانوذرات را در تصویربرداری بافت عمیق درون تنی و یا درمان فتودینامیک در پنجره زیستی ($700-1200 \text{ nm}$) نشان می دهند.

بسیار به یکدیگر نزدیکند به صورت ${}^3\text{F}_4$ خلاصه می شود). حالت ${}^3\text{F}_4$ یون Tm^{3+} عموماً بعد از یک فرایند غیر تابشی خالی می شود و حالت انرژی پایین تر ${}^3\text{H}_4$ را پر می کند. در نهایت در نتیجه یک فرایند انتقال انرژی از یونهای Yb^{3+} به Tm^{3+} ، این امکان وجود دارد که حالت ${}^1\text{G}_4$ بالاتر با توجه به سازوکار ${}^2\text{F}_{5/2}({}^3\text{F}_4) + {}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+})$ پر شود.

۴. نتیجه گیری

نانوذرات SrF_2 سنتز شده به روش گرمایی سنتز شدند و به صورت درجا با عامل سطحی سیترات پوشش داده شدند. این نانوذرات به خوبی در آب قابل پخش هستند و ذرات از

مراجع

12. J Sun, J Xian, and H Du, *Applied Surface Science*, **257** (2011) 3592.
13. J Sun, J Xian, X Zhang, and H Du, *Journal of Rare Earths* **29** (2011) 32.
14. G Wang, Q Peng, and Y Li, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 14200.
15. B Xu, H He, Z Gu, S Jin, Y Ma, and T Zhai, *The Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017) 18287.
16. R D Shannon and C T Prewitt, *Acta Crystallographica Section B* **26** (1970) 1046.
17. J K Lim, S A Majetich, and R D Tilton, *Langmuir* **25** (2009) 13384.
18. C Graf, Q Gao, I Schütz, C N Noufele, W Ruan, U Posselt, E Korotianskiy, D Nordmeyer, F Rancan, S Hadam, A Vogt, J Lademann, V Haucke, and E Rühl, *Langmuir* **28** (2012) 7598.
19. V. Muhr, S. Wilhelm, T. Hirsch, and O. S. Wolfbeis, *Accounts of Chemical Research* **47** (2014) 3481.
20. Y Bao, Q A N. Luu, C Lin, J M Schloss, P S May, and C Jiang, *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 8356.
21. A Márquez-Herrera, M V Ovando-Medina, E B Castillo-Reyes, M Zapata-Torres, M Meléndez-Lira, and J González-Castañeda, *Materials* **9** (2016) 30.
22. L M Bishop, J C Yeager, X Chen, J N Wheeler, M D Torelli, M C Benson, S D Burke, J A Pedersen, and R J Hamers, *Langmuir* **28** (2012) 1322.
1. X Chen, J Vanacken, Y Liu, L Meng, J Ge, J Hu, S. Wu, Z Zhong, and V V Moshchalkov, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **25** (2019) 1.
2. D Kim, N Lee, Y I. Park, and T Hyeon, *Bioconjugate Chemistry*, **28** (2017) 12.
3. K Lingeswar Reddy, R Balaji, A. Kumar, and V. Krishnan, *Small* **14** (2018) 1801304.
4. B Zhou, B Shi, D Jin, and X Liu, *Nature Nanotechnology* **10** (2015) 924.
5. P Du, J H Lim, S H Kim, and J S Yu, *Opt. Mater. Express* **6** (2016) 1896.
6. J C Goldschmidt and S Fischer, *Advanced Optical Materials* **3** (2015) 510.
7. E A Grebenik, A B Kostyuk, and S M Deyev, *Russian Chemical Reviews* **85** (2016) 1277.
8. M Misiak, M Skowicki, T Lipiński, A Kowalczyk, K. Prorok, S Arabasz, and A Bednarkiewicz, *Nano Research* **10** (2017) 3333.
9. M K Tsang, C F Chan, K L Wong, and J Hao, *Journal of Luminescence* **157** (2015) 172.
10. X Wu, Y Zhang, K Takle, O Bilsel, Z Li, H Lee, Z Zhang, D Li, W Fan, C Duan, E M Chan, C Lois, Y Xiang, and G Han, *ACS Nano* **10** (2016) 1060.
11. N Kumam, N P Singh, L P Singh, and S K Srivastava, *Nanoscale Research Letters* **10** (2015) 347.