

## Особенности нуклеации и роста монодисперсных наночастиц $\text{NaYF}_4$ , полученных методом термолиза трифторацетатных прекурсоров\*

Н.А. Архарова, А.С. Орехов, А.В. Кошелев, А.С. Орехов, Д.Н. Каримов

Оптимизированы условия получения наночастиц состава  $\text{NaRF}_4$  (R – редкоземельные элементы) с заданными структурными и размерными характеристиками путем варьирования технологических параметров в процессе термолиза трифторацетатных прекурсоров: температуры, длительности эксперимента и состава реакционной среды. Методом прямого отбора проб проведено исследование временных стадий роста частиц  $\text{NaRF}_4$  от этапа зародышеобразования до образования конечных нанокристаллов с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены лимитирующие факторы процесса синтеза наночастиц как в кубической, так и в гексагональной кристаллических фазах. Показана ключевая роль влияния скорости нагрева реакционной смеси на начальной стадии синтеза на структурно-морфологические особенности образования нанообъектов. Обсуждаются вопросы фазовой трансформации наночастиц из метастабильной  $\alpha$ - в термодинамически стабильную  $\beta$ -фазу  $\text{NaRF}_4$  в процессе их синтеза указанным методом.

**Ключевые слова:** наночастицы,  $\text{NaRF}_4$ , кристаллическая структура, просвечивающая электронная микроскопия, дифракция электронов, нуклеация, термолиз прекурсоров.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 19-02-00877, 20-32-70174, 20-52-56017).

### Введение

Наноматериалы, обеспечивающие антистоксовую люминесценцию при низкоинтенсивном возбуждении ближнего ИК-диапазона спектра, являются «hot point» в современном материаловедении, благодаря возможности их применения в лазерной физике, нанофотонике, биовизуализации [1–3], а в последнее время – фотоэнергетике [4–5]. Среди данного класса материалов на первый план выходят апконвертирующие наночастицы типа  $\text{NaRF}_4$ , легированные редкоземельными элементами (R), благодаря своим уникальным характеристикам, таким как короткий фоновый спектр, инертность, термическая стабильность, длительное время жизни в возбужденном состоянии и узкополосная люминесценция [6–7].

Эффективность оптических, электрических и химических свойств кристаллических наночастиц определяется широким кругом таких параметров, как размерность,

морфология, кристаллическая фаза и ее чистота и т. д. [8–10]. Удачная комбинация низкой энергии фоонов и локальной симметрии ионов-активаторов в матрице является ключевым требованием, обеспечивающим высокие эффективности преобразования квантов ИК-излучения. Так, по сравнению с кубической  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  фазой, гексагональная  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  признана наиболее эффективной кристаллической матрицей для создания апконвертирующих люминофоров [10–13]. И к настоящему времени исследователи приложили много усилий, направленных на разработку широкого спектра методов синтеза нанокристал-



**АРХАРОВА**

**Наталья Андреевна**

Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**ОРЕХОВ**

**Антон Сергеевич**

Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**КОШЕЛЕВ**

**Александр Владимирович**

Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова ФНИЦ  
«Кристаллография и  
фотоника» РАН



**ОРЕХОВ**

**Андрей Сергеевич**

Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**КАРИМОВ**

**Денис Нуриманович**

Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»

лов типа  $\text{NaYF}_4$  для обеспечения эффективного апконверсионного преобразования [14–17].

Несмотря на многообразие развитых методик получения фторидных наночастиц, сегодня остается нерешенной проблема контролируемости, воспроизводимости и «тонкой» настройки их синтеза. Наиболее перспективной и широко используемой для лучшего контроля размера и формы частиц является двухэтапная стратегия синтеза выращивания эффективных нанокристаллов  $\beta\text{-NaYF}_4$  из предшественников  $\alpha\text{-NaYF}_4$  путем созревания по Оствальду [18–20]. Простой синтез высококачественных  $\text{NaYF}_4$  с контролируемыми размерно-морфологическими характеристиками определяется мастерством специалистов-синтетиков на уровне «know-how» и остается сложной задачей ввиду отсутствия понимания процессов, вовлеченных в рост нанобъектов. И хотя структура и свойства  $\text{NaYF}_4$  изучаются в течение длительного времени, полный цикл эволюции структурообразования в нанометровом масштабе до сих пор не изучен.

Понимание фазового постоянства и эволюции наночастиц  $\text{NaYF}_4$  необходимо для установления стабильности и безопасности применения данных материалов, увеличению выхода годного конечного продукта. Это приводит к необходимости системно исследовать фундаментальные процессы формирования и роста наночастиц, трансформацию их морфологии и структуры в процессе синтеза любым методом, выявить лимитирующие факторы, определяющие его воспроизводимость.

## Методика исследования

### Оптимизация условий получения монодисперсных наночастиц $\text{NaYF}_4$ в процессе термолиза прекурсоров

Для отработки методики синтеза наночастиц методом высоко-

температурного разложения прекурсоров в качестве модельного объекта были выбраны наночастицы на основе кристаллической матрицы  $\text{NaYF}_4$  гексагональной модификации, легированной ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ . Для синтеза наночастиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$  трифторацетаты РЗЭ, приготовленные путем растворения соответствующих оксидов в трифторуксусной кислоте, растворяли в смеси высококипящих растворителей (олеиновой кислоты и октадецена) и выдерживали при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ , что приводило к разложению прекурсоров с образованием частиц. Полученный продукт центрифугировали, промывали изопропанолом и диспергировали в гексане. Оптимизация условий для получения частиц с заданными структурными и размерными характеристиками проводилась путем варьирования технологических параметров синтеза: температуры, длительности эксперимента и состава реакционной среды. Результаты экспериментов показали, что температура проведения процесса играет определяющую роль в получении необходимой кристаллической фазы синтезируемых объектов. При температурах синтеза  $300\text{--}315^\circ\text{C}$  преимущественно образуются частицы метастабильной низкотемпературной кубической  $\alpha$ -фазы (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  с параметрами решетки  $a=5.952$  (1) Å) или двухфазная ( $\alpha+\beta$ ) смесь образцов. Повышение температуры синтеза до  $330^\circ\text{C}$  стимулирует образование наночастиц целевой гексагональной  $\beta$ -фазы (пр. гр.  $P6_3/m$  с параметрами решетки  $a=5.952$  (1),  $c=3.525$  (1) Å), которая является более стабильной при высоких температурах процесса (рис. 1).

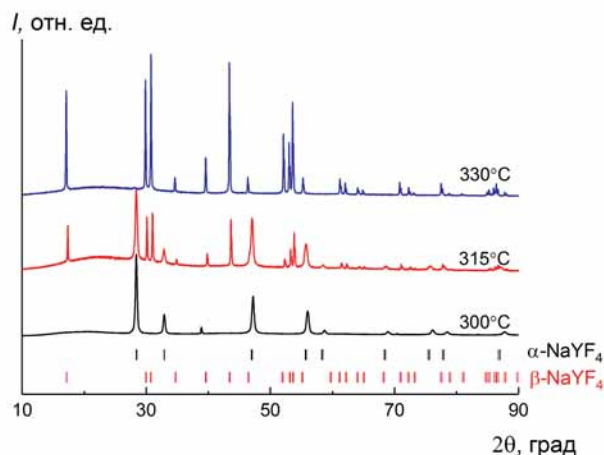


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наночастиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ , полученных при различной температуре синтеза в течение 30 мин.

Скорость нагревания реакционной смеси является определяющим параметром, влияющим на конечные размеры наночастиц гексагональной фазы (рис. 2).

Для прослеживания изменения морфологии и кристаллической структуры наночастиц  $\text{NaYF}_4$  на наноуровне *in situ* отбор проб проводился непосредственно из реакционной смеси поминутно в течение часа с нанесением на специальные сеточки для дальнейших ПЭМ-исследований.

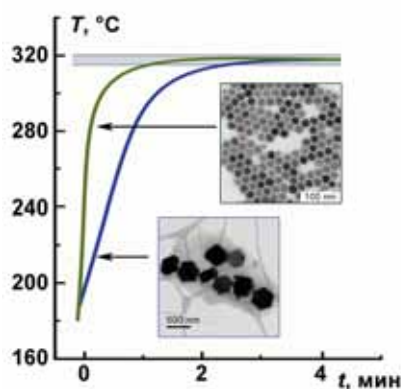


Рис. 2. Примеры получения наночастиц различного размера в зависимости от начальной стадии синтеза.

## Результаты и обсуждение

### Изучение роста наночастиц в условиях медленной скорости нагрева в начальной стадии синтеза

На начальном этапе синтеза за счет высокого пересыщения происходит возникновение частиц метастабильной кубической фазы в соответствии с правилом ступеней Оствальда. Уже на второй минуте синтеза образуются наночастицы размерами 10–50 нм с нерегулярной формой. Картина электронной дифракции от агломерата наночастиц определяет их кубическую сингонию (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a=5.952$  (1) Å) (рис. 3).

В ходе эксперимента бесформенные наночастицы трансформируются в смесь ограниченных кубических и гексагональных частиц размерами порядка 20–50 нм. Дифракционная картина от агломерата наночастиц носит двухфазный характер. Поскольку гексагональная фаза является в этой системе термодинамически стабильной, это приводит

к росту гексагональных кристаллов по правилу ступеней Оствальда. На картинах электронной дифракции на фоне кольцевой картины четко видны рефлексы, отвечающие отдельным крупным монокристаллическим частицам гексагональной фазы (рис. 3f, g). При увеличении продолжительности синтеза до 1 часа образуются крупные частицы гексагональной формы субмикронного диапазона за счет оствальдского созревания. Анализ дифракционной картины от полученных наночастиц показал ее соответствие с гексагональной сингонией (пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$  с параметрами решетки  $a=5.952$  (1),  $c=3.525$  (1) Å) (рис. 3).

Так как наночастицы распределяются хаотично по объему агломератов и соотношение кубической и гексагональной фаз наночастиц в общем виде *a priori* неизвестно, то при использовании классических методов просвечивающей электронной микроскопии определение фазового состава индивидуальных наночастиц зачастую сильно затруднено или невозможно. Для прямой визуализации и детектирования  $NaYF_4$  гексагональной фазы от кубической на начальных стадиях роста наночастиц был ис-

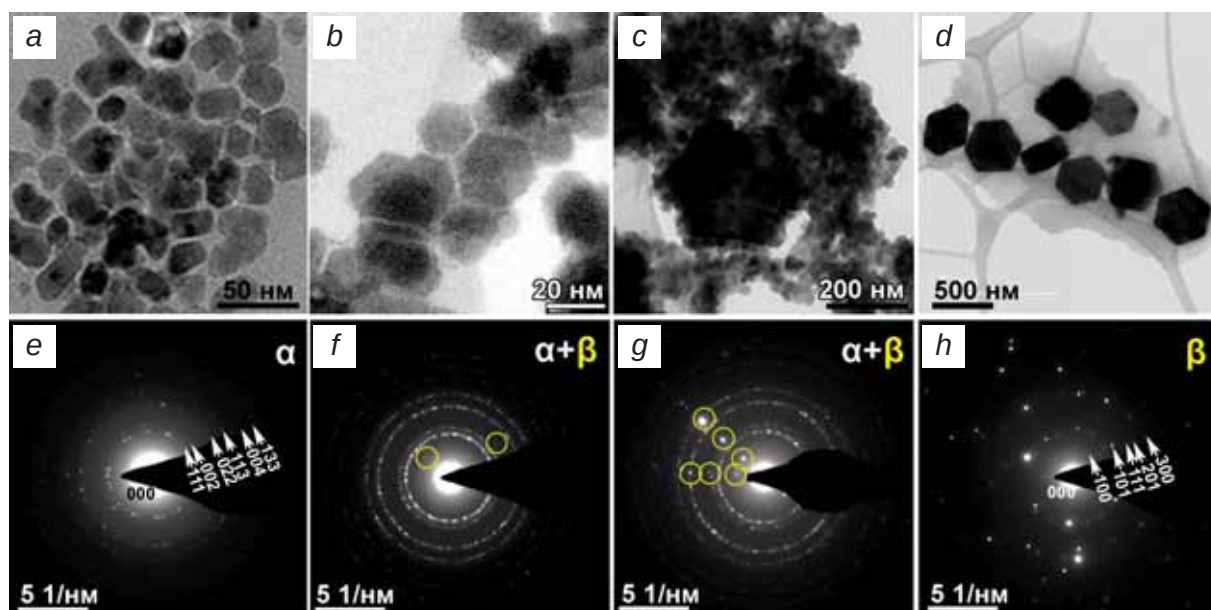
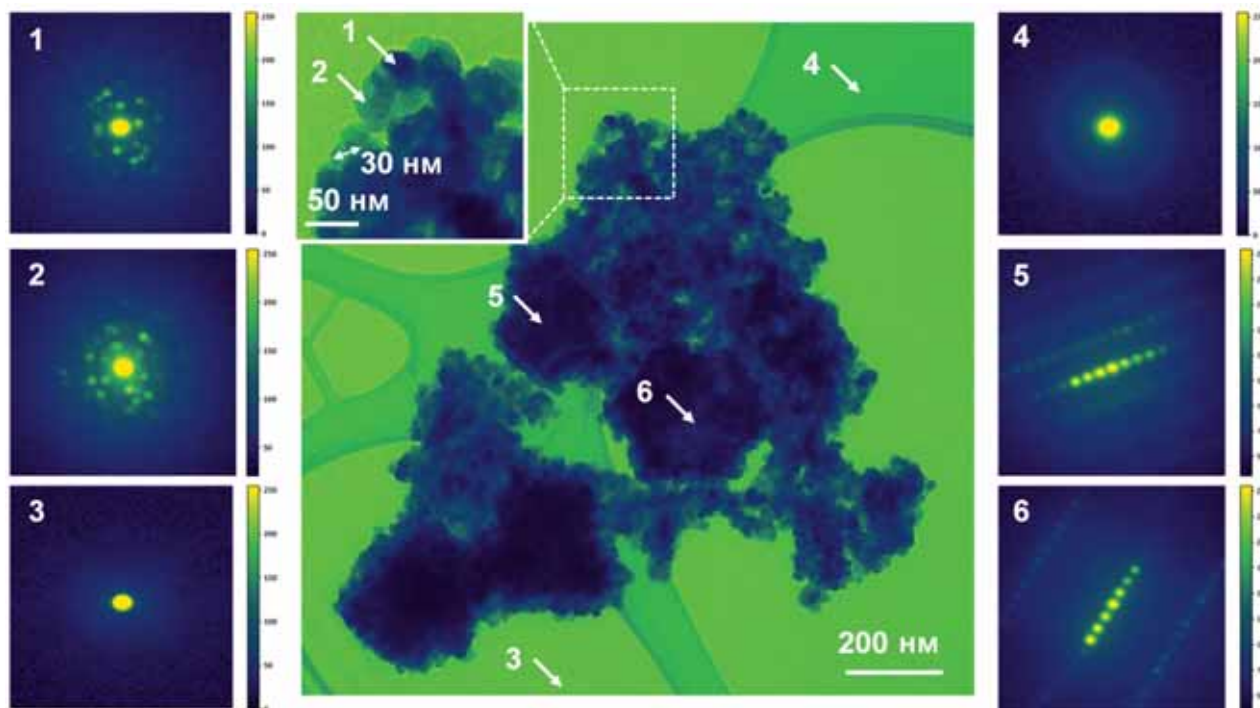


Рис. 3. ПЭМ-изображения и соответствующие картины электронной дифракции от наночастиц в процессе термолиза прекурсоров в условиях медленной скорости нагрева после 2–3 мин (a, e), 25 мин (b, f), 35 мин (c, g) и после 1 ч (d, h). Рефлексы  $\beta$ -фазы на картинах электронной дифракции (f, g) выделены желтым цветом.



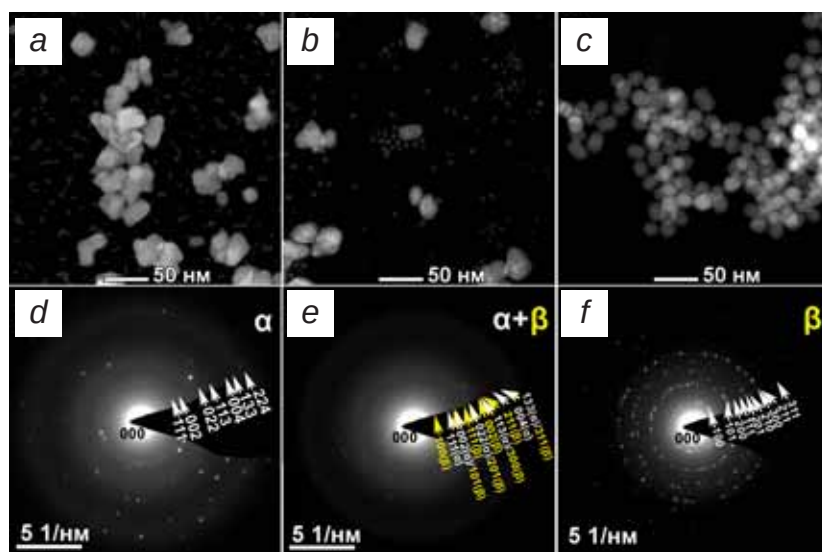


**Рис. 4.** 4D STEM-данные образца на 35-й мин синтеза. Светлопольное ПЭМ-изображение (в центре) агломерата наночастиц  $\text{NaYF}_4$  кубической (округлой формы) и гексагональной фазы (частицы с характерной кристаллической огранкой). Типичные нанодифракции от наночастиц кубической фазы (1 и 2), от аморфной сетки (4), от наночастиц гексагональной фазы (5 и 6) и пример дифракции в вакууме (3). Анализ дифракционных данных показал, что среди малых наночастиц кубической фазы размером около 30 нм присутствуют 200–300-нанометровые наночастицы  $\text{NaYF}_4$  гексагональной фазы (пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$ , PDF #04–011–3581), которые имеют монокристаллическую структуру.

пользован метод 4D STEM [21–23]. Для этого поминутно отобранный раствор с наночастицами осаждался на электронно-микроскопическую сетку и анализировался. Затем проводилось сканирование сфокусированным электронным пучком (диаметр зонда от 2 до 5 нм в зависимости от размера области сканирования) по образцу с шагом от 2,5 до 10–15 нм.

Пример дифракционных данных, полученных методом 4D STEM, приведен для образца наночастиц на 35-й мин синтеза, где видно, что метастабильная кубическая фаза трансформируется в гексагональную с ростом отдельных монокристаллических наночастиц с выраженной кристаллической огранкой. На рис. 4 представлено ПЭМ-изображение двухфазной смеси наночастиц и набор дифракционных картин от указанных стрелками точек сканирования.

С помощью метода 4D STEM был получен массив дифракционных данных от отдельных монокристаллических частиц  $\text{NaYF}_4$  гексагональной фазы, что позволило оценить их относительную кон-



**Рис. 5.** ПЭМ изображения и соответствующие картины электронной дифракции от наночастиц в процессе термолиза трифторацетатных прекурсоров в условиях высокой скорости нагрева после 2–3 мин (a, d), 6–8 мин (b, e) и после 35 мин (c, f).

центрацию (по отношению к наночастицам кубической фазы) и распределение частиц по образцу. После анализа дифракционных картин удалось установить структурную гомогенность наночастиц по объему.

#### **Изучение роста наночастиц в условиях быстрой скорости нагрева на начальной стадии синтеза**

Начальный этап синтеза наночастиц в случае создания высокого градиента температуры нагрева отличается от описанного выше (рис. 5). Видно, что на первых минутах

синтеза, помимо наночастиц нерегулярной формы и размерами до 50 нм, присутствуют ультрамелкие 1–3-нанометровые частицы. Картина электронной дифракции от агломерата наночастиц определяет их кубическую сингонию (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).

На шестой минуте синтеза на кольцевой картине электронной дифракции появляются рефлексы гексагональной фазы. По электронно-микроскопическим изображениям с атомным разрешением от наночастиц была определена гексагональная фаза мелких наночастиц размерами до 7 нм, при этом более крупные наночастицы сохраняют кубическую структуру. Увеличение времени синтеза приводит к росту гексагональных наночастиц и полному растворению  $\alpha$ -фазы. Анализ полученной дифракционной картины от синтезированных наночастиц показал ее соответствие гексагональной структуре. При этом средний размер синтезированных наночастиц составляет ~25 нм.

Таким образом, в данном случае синтез наночастиц является многостадийным процессом и включает следующие этапы: гомогенное зародышеобразование метастабильной  $\alpha$ -фазы с образованием наночастиц (2–3 нм) и их агрегация в агломераты (до 50 нм); коалесценция наночастиц  $\alpha$ -фазы с фазовой трансформацией в  $\beta$ -фазу; рост наночастиц  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  за счет растворения частиц метастабильной  $\alpha$ -фазы.

## Заключение

Таким образом, ключевые процессы, приводящие к получению наночастиц определенного размера, развиваются на начальной стадии синтеза и определяют весь дальнейший ход процесса роста нанокристаллов  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ . При этом обнаруженные 2–3-нанометровые наночастицы  $\alpha$ -фазы являются основой для успешного получения монодисперсных гексагональных наночастиц  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  в размерном диапазоне 15–75 нм, однако причина их появления пока не выявлена. Успешность процесса синтеза наночастиц методом термолиза трифторацетатных прекурсоров определяется скоростью нагрева реакционной смеси на начальной стадии синтеза, которая для обеспечения стабилизации и прогнозируемости процесса должен быть не менее 100 К/мин. Проведенные исследования позволили увеличить выход целевого нанопродукта практически на порядок.

## Литература

1. G. Liang, H. Wang, H. Shi, H. Wang, M. Zhu, A. Jing, J. Li, G. Li  
*J. Nanobiotechnology*, 2020, **18**, 154.  
DOI: 10.1186/s12951-020-00713-3.
2. H. Chen, B. Ding, P. Ma, J. Lin  
*Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2022, **188**, 114414.  
DOI: 10.1016/j.addr.2022.114414.
3. S. Ji, S. Liu, X. Lin, Y. Song, B. Xiao, Q. Feng, W. Li, H. Xu, Z. Cai  
*ACS Photonics*, 2021, **8**(8), 2311.  
DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00452.
4. Z. Li, T. Ma, S. Li, W. Gu, L. Lu, H. Yang, Y. Dai, R. Wang  
*ACS Nano*, 2022, **16**(7), 11473. DOI: 10.1021/acsnano.2c05840.
5. X. Jin, S.W. Leow, Y. Fang, L.H. Wong  
*J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(24), 12992.  
DOI: 10.1039/D3TA00241A.
6. S. Wilhelm  
*ACS Nano*, 2017, **11**(11), 10644. DOI: 10.1021/acsnano.7b07120.
7. V. Bastos, P. Oskoei, E. Andresen, M.I. Saleh, B. Rühle, U. Resch-Genger, H. Oliveira  
*Sci. Rep.*, 2022, **12**(1), 3770. DOI: 10.1038/s41598-022-07630-5.
8. J. Shan, Y. Ju  
*Nanotechnology*, 2009, **20**(27), 275603.  
DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
9. M. Kraft, C. Würth, M. Kaiser, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger  
*B The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (NZ, Queenstown, 12–16 February. 2017)*, NZ, Queenstown, 2017. (<https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/40093>).
10. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys  
*Nanoscale*, 2016, **8**(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
11. J.L. Sommerdijk, A. Bril  
*Philips Tech. Rev.*, 1974, **34**(1), 24.
12. S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin  
*Nat. Commun.*, 2018, **9**(1), 2415. DOI: 10.1038/s41467-018-04813-5.
13. M. Kraft, C. Würth, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger  
*Nano Res.*, 2018, **11**, 6360.  
DOI: 10.1007/s12274-018-2159-9.
14. Д.Н. Каримов, П.А. Демина, А.В. Кошелев, В.В. Рочева, А.В. Соколов, А.Н. Генералова, В.П. Зубов, Е.В. Хайдуков, М.В. Ковальчук, В.Я. Панченко  
*Российские нанотехнологии*, 2020, **15**(6), 699.  
DOI: 10.1134/S1992722320060114.
15. R. Naccache, Q. Yu, J.A. Capobianco  
*Adv. Opt. Mater.*, 2015, **3**(4), 482.  
DOI: 10.1002/adom.201400628.
16. C. Li, L. Xu, Z. Liu, Z. Li, Z. Quan, A.A. Al Kheraif, J. Lin  
*Dalton Trans.*, 2018, **47**(26), 8538.  
DOI: 10.1039/c8dt00258d.
17. Y. Min, X. Ding, B. Yu, Y. Shen, H. Cong  
*Mater. Today Chem.*, 2023, **27**, 101335.  
DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101335.
18. C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(28), 8765.  
DOI: 10.1002/anie.201803083.
19. T. Rinkel, J. Nordmann, A.N. Raj, M. Haase  
*Nanoscale*, 2014, **6**(23), 14523. DOI: 10.1039/C4NR03833A.
20. S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase  
*Chem. Mater.*, 2015, **27**(11), 4033.  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01013.
21. C. Ophus  
*Microsc. Microanal.*, 2019, **25**(3), 1.  
DOI: 10.1017/S1431927619000497.
22. T. Hamaoka, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Takeguchi  
*e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2018, **16**, 247.  
DOI: 10.1380/ejssnt.2018.247.
23. S. Fang, Y. Wen, C.S. Allen, C. Ophus, G.G. Han, A.I. Kirkland, E. Kaxiras, J.H. Warner  
*Nat. Commun.*, 2019, **10**(1), 1127.  
DOI: 10.1038/s41467-019-08904-9.

English

# Nucleation and Growth of Monodisperse Hexagonal NaYF<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Trifluoroacetate Precursors Thermolysis\*

**Natalia A. Arkharova**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
natalya.arkharova@yandex.ru

**Anton S. Orekhov**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
orekhov.anton@gmail.com

**Aleksandr V. Koshelev**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
avkoshelev03@gmail.com

**Andrey S. Orekhov**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
andreyorekhov@gmail.com

**Denis N. Karimov**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
dnkarimov@gmail.com

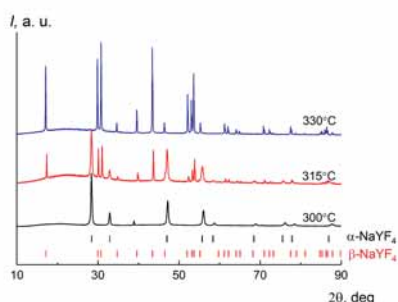
## Abstract

Synthesis process conditions for NaRF<sub>4</sub> (R – rare-earth elements) nanoparticle production with specified structural and dimensional characteristics have been optimized by manipulating the technological parameters of the trifluoroacetate precursors thermolysis: temperature, duration of the experiment and composition of the reaction medium. The temporary and thermal parameters of NaRF<sub>4</sub> nanoparticles growth from the nucleation stage to the formation of final nanocrystals have been analyzed with the direct sampling method. Limiting factors in the nanoparticles synthesis in both cubic and hexagonal polymorphic phases have been identified by transmission electron microscopy in detail. The key role of the heating rate of the reaction mixture at the initial synthesis stage on the structural and morphological characteristics of this type nanoobjects formation is demonstrated. The features of the phase transformation of nanoparticles from the metastable  $\alpha$ -phase to the stable  $\beta$ -phase during thermolysis process are discussed.

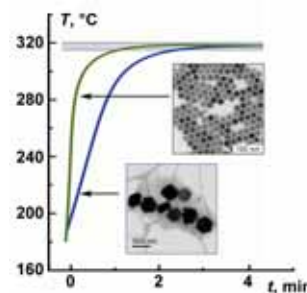
**Keywords:** fluoride nanoparticles, NaRF<sub>4</sub>, crystal structure, transmission electron microscopy, electron diffraction, nucleation, thermolysis of precursors.

\*The work was financially supported by RFBR (projects №№ 19-02-00877, 20-32-70174 and 20-52-56017).

## Images

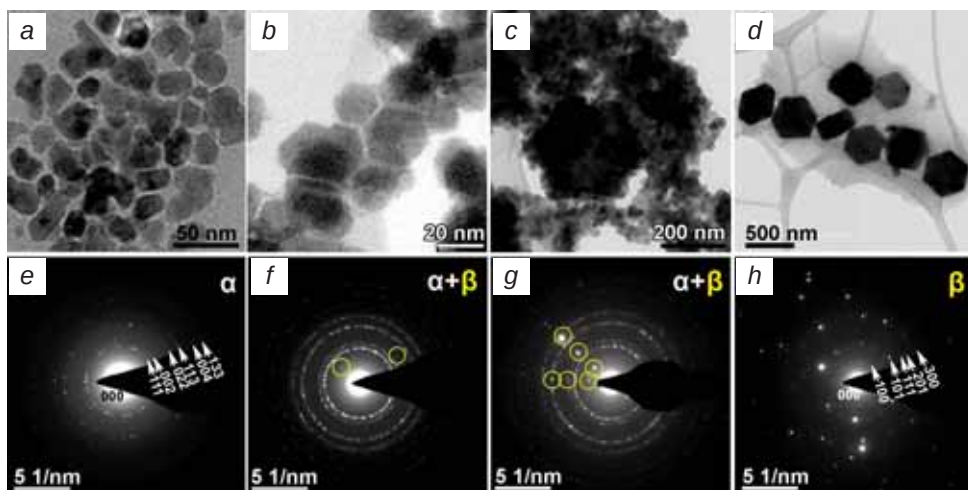


**Fig. 1.** XRD patterns of NaYF<sub>4</sub>:Yb(20%)/Er(2%) nanoparticles synthesized at different temperatures after 30 min.

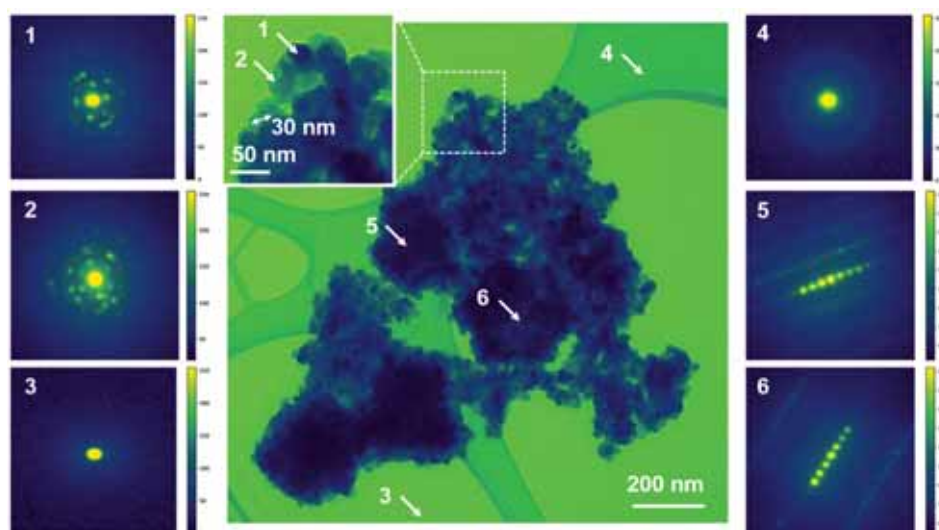


**Fig. 2.** NaYF<sub>4</sub>:Yb(20%)/Er(2%) nanoparticles of various sizes depending on the initial stage of the synthesis.

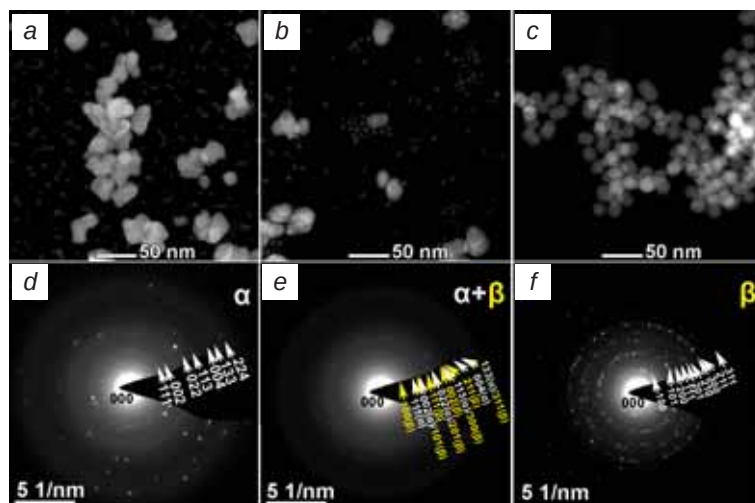




**Fig. 3.** TEM images and corresponding electron diffraction patterns from nanoparticles  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$  during thermolysis under slow heating rate conditions after 2-3 min (a, e), 25 min (b, f), 35 min (c, g) and after 1 hour (d, h). The  $\beta$ -phase reflections in the electron diffraction patterns are highlighted in yellow (f, g).



**Fig. 4.** 4D STEM data from a sample at 35 min of synthesis. Bright-field TEM image (center) of the agglomerate of  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles: cubic (rounded shape) and hexagonal phase (particles with a characteristic crystalline facet). Typical nanodiffractions from: cubic phase nanoparticles (1 and 2), an amorphous network (4), hexagonal phase nanoparticles (5 and 6) and an example of diffraction in vacuum (3). Analysis of diffraction data showed that among small nanoparticles of the cubic phase with a size of about 30 nm, there are 200–300 nm  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles of the hexagonal phase (space group  $P6_3/m$ , PDF #04-011-3581), which have a single-crystal structure.



**Fig. 5.** STEM images and corresponding electron diffraction patterns from nanoparticles during thermolysis under high heating rate conditions after 2-3 minutes (a, d), 6–8 min (b, e) and after 35 min (c, f).

## References

1. G. Liang, H. Wang, H. Shi, H. Wang, M. Zhu, A. Jing, J. Li, G. Li *J. Nanobiotechnology*, 2020, **18**, 154. DOI: 10.1186/s12951-020-00713-3.
2. H. Chen, B. Ding, P. Ma, J. Lin *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2022, **188**, 114414. DOI: 10.1016/j.addr.2022.114414.
3. S. Ji, S. Liu, X. Lin, Y. Song, B. Xiao, Q. Feng, W. Li, H. Xu, Z. Cai *ACS Photonics*, 2021, **8**(8), 2311. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00452.
4. Z. Li, T. Ma, S. Li, W. Gu, L. Lu, H. Yang, Y. Dai, R. Wang *ACS Nano*, 2022, **16**(7), 11473. DOI: 10.1021/acsnano.2c05840.
5. X. Jin, S.W. Leow, Y. Fang, L.H. Wong *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(24), 12992. DOI: 10.1039/D3TA00241A.
6. S. Wilhelm *ACS Nano*, 2017, **11**(11), 10644. DOI: 10.1021/acsnano.7b07120.
7. V. Bastos, P. Oskoei, E. Andresen, M.I. Saleh, B. Rühle, U. Resch-Genger, H. Oliveira *Sci. Rep.*, 2022, **12**(1), 3770. DOI: 10.1038/s41598-022-07630-5.
8. J. Shan, Y. Ju *Nanotechnology*, 2009, **20**(27), 275603. DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
9. M. Kraft, C. Würth, M. Kaiser, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger *In The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (NZ, Queenstown, 12–16 February. 2017)*, NZ, Queenstown, 2017. (<https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/40093>).
10. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys *Nanoscale*, 2016, **8**(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
11. J.L. Sommedijk, A. Bril *Philips Tech. Rev.*, 1974, **34**(1), 24.
12. S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin *Nat. Commun.*, 2018, **9**(1), 2415. DOI: 10.1038/s41467-018-04813-5.
13. M. Kraft, C. Würth, V. Muhr, T. Hirsch, U. Resch-Genger *Nano Res.*, 2018, **11**, 6360. DOI: 10.1007/s12274-018-2159-9.
14. D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Koval'chuk, V.Ya. Panchenko *Nanotechnol. Russ.*, 2020, **15**(11–12), 655. DOI: 10.1134/S1995078020060117.
15. R. Naccache, Q. Yu, J.A. Capobianco *Adv. Opt. Mater.*, 2015, **3**(4), 482. DOI: 10.1002/adom.201400628.
16. C. Li, L. Xu, Z. Liu, Z. Li, Z. Quan, A.A. Al Kheraif, J. Lin *Dalton Trans.*, 2018, **47**(26), 8538. DOI: 10.1039/c8dt00258d.
17. Y. Min, X. Ding, B. Yu, Y. Shen, H. Cong *Mater. Today Chem.*, 2023, **27**, 101335. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101335.
18. C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(28), 8765. DOI: 10.1002/anie.201803083.
19. T. Rinkel, J. Nordmann, A.N. Raj, M. Haase *Nanoscale*, 2014, **6**(23), 14523. DOI: 10.1039/C4NR03833A.
20. S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase *Chem. Mater.*, 2015, **27**(11), 4033. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01013.
21. C. Ophus *Microsc. Microanal.*, 2019, **25**(3), 1. DOI: 10.1017/S1431927619000497.
22. T. Hamaoka, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Takeguchi *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2018, **16**, 247. DOI: 10.1380/ejssnt.2018.247.
23. S. Fang, Y. Wen, C.S. Allen, C. Ophus, G.G. Han, A.I. Kirkland, E. Kaxiras, J.H. Warner *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1), 1127. DOI: 10.1038/s41467-019-08904-9.