

Nanotermómetros de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ por Fluorescencia

Diana Vásquez Mazzotti¹, Walter Acosta Quiroz¹, Rubén Puga¹, Luis Alvarado¹, Carmen Eyzaguirre Gorvenia¹, Jose Manuel Hernández², Héctor Loro¹ †

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

² Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México

† hloro@uni.edu.pe

Recibido el 3 de Octubre del 2016; aceptado el 17 de Octubre del 2016

Las emisiones por upconversion (UC) asociadas a iones dopantes de *Er*, *Yb* y *Nd* en $NaYF_4$ han sido estudiadas con el fin de usarlas como termómetro remoto, capaz de medir la temperatura tanto de la nanopartícula como la de su entorno. En ausencia de *Nd*, estas nanopartículas producen radiación por upconversion usando una longitud de onda de bombeo de 980 nm. La incorporación adicional de Nd^{3+} en estas muestras, conformando el arreglo $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$, hace posible su excitación usando un laser de 808 nm logrando la misma emisión por upconversion producto de una proceso cross transfer entre el *Nd*, el *Yb* y el *Er*. Usando este arreglo de iones dopantes se ha estudiado el comportamiento de la fluorescencia de las nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ con *Y*(79.3%), *Yb*(18%), *Er*(2%), *Nd*(0.7%), sintetizadas en nuestro laboratorio, correspondientes a las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Estas transiciones demuestran ser sensibles incluso para cambios de temperatura de algunos grados centígrados.

Palabras Claves: Nanotermómetros, Nanopartículas, upconversion, fluorescencia.

Upconversion (UC) emissions associated with Er, Yb and Nd doping ions have been studied in order to use them as a thermometer capable of measuring temperatures of both the nanoparticles and their surroundings. Additional incorporation of Nd^{3+} , conforming the arrange $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ makes possible its excitation using a 808 nm laser obtaining the same emission by upconversion, product of a cross transfer process between *Er*, *Yb* and *Nd*. Using this arrange of dopant ions, the fluorescence behavior of

$NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ with *Y*(79.3%), *Yb*(18%), *Er*(2%), *Nd*(0.7%) nanoparticles, synthesized in our laboratories, has been studied corresponding to the $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions. These transitions prove to be sensitive even in temperature changes of few degree Celcius.

Keywords: Nanoparticles, wet chemistry, non radiative transitions.

1 Introducción

En los últimos años, se ha observado un marcado interés en nanopartículas dopadas con lantánidos para upconversion (UCNPs) [1][2] por sus aplicaciones en el campo de la biomedicina [3][4], debido a que los fotones en el infrarrojo cercano (NIR) tienen una longitud de penetración efectiva en tejidos biológicos y una mínima autofluorescencia de fondo. Dentro de estas aplicaciones, destaca la posibilidad de medir la temperatura con un sensor totalmente óptico. En la literatura se pueden encontrar varias alternativas relacionadas con parámetros que se pueden medir y dan información de la temperatura del sistema tales como la relación entre bandas de emisión, intensidad absoluta luminiscente y vidas medianas de luminiscencia [5]. Dentro de los varios materiales y nanomateriales propuestos para este fin [5]-[9] destacan los nanocristales dopados con lantánidos debido a su eficiente conversión anti-Stokes de NIR a Visible, alta estabilidad fotónica y su razonable sensibilidad. Dentro de estos nanomateriales, los más estudiados son los sistemas para UC, dopados con *Er* e *Yb* donde los cambios en las relaciones de las intensidades de emisión de las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ son usadas para termometría luminescente. Haciendo cambios en los dopantes y la matriz anfitriona se han propuesto

diferentes esquemas poniendo énfasis en el rango de temperatura fisiológico. Recientemente se ha observado un interés significativo en fósforos dopados con *Nd* [10] [11], debido a que ofrecen una mayor luminiscencia comparado con materiales para UC en la región NIR y la posibilidad de ser usado como calentador óptico de sistemas biológicos[12], termómetros sin contacto [13][14] o ambos[12][14].

Estos materiales permiten una termo-visión remota a escala nano o micrométrica, lo cual no solo es útil para aplicaciones biológicas sino también para aplicaciones industriales, donde la lectura instantánea de la temperatura permite prevenir daños a componentes mecánicos o eléctricos. Más aún una lectura remota, es decir, la no necesidad de conectar al sensor con un detector, permite la determinación remota de la temperatura de partes que rotan o se mueven en máquinas tales como motores, turbinas, alas de rotor o paletas. Los termómetros luminiscentes para las mencionadas aplicaciones deben caracterizarse por tener una alta intensidad de emisión absoluta, una alta sensibilidad de temperatura y una adecuada capacidad de resolución de temperaturas.

A pesar de los avances significativos en óptica nanotermométrica, las diferentes aplicaciones definen nuevas

demandas y requerimientos. Esta es la motivación para probar nuevos materiales que, con una adecuada combinación de componentes, puedan ser capaces de ofrecer características atractivas para las diversas aplicaciones.

En este artículo mostramos el diseño, la síntesis y la aplicación de nanomateriales de $NaYF_4$ dopados con Er , Yb y Nd , denominados $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$, como marcadores fluorescentes y como nanotermómetros. Los resultados obtenidos para este sistema son satisfactorios y muestran que puede usarse como un nanotermómetro por UC.

2 Emisión por upconversion en $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$

En general las NP dopadas con lantánidos usadas para UC contienen tres componentes esenciales: (i) el sensibilizador (usualmente Yb^{3+}), (ii) el emisor (usualmente Er^{3+} , Tm^{3+} o Ho^{3+}) y (iii) la matriz anfitriona, la cual debe tener baja energía de fonones de tal manera que las tensiones de la red y transiciones no radiativas puedan ser minimizadas. La matriz cristalina $NaYF_4$ es considerada una de las mejores matrices para UCNPs [15].

En los materiales dopados con Yb y Er usados para producir UC, como es el caso del $NaYF_4 : Er, Yb$, los iones de Yb^{3+} son eficientes sensibilizadores debido a que poseen solamente un estado excitado (el estado $^2F_{5/2}$) el cual es resonante en energía con el otro estado involucrado en este proceso, el estado $^4I_{11/2}$ del Er . Más aún, este estado tiene un coeficiente de extinción diez veces mayor que el del Er , aunque algunos órdenes de magnitud menor que en los colorantes orgánicos y los fluoróforos. Así el Er^{3+} es excitado a su estado $^4F_{7/2}$ vía dos sucesivas transferencias de energía de iones Yb^{3+} cercanos, promoviéndolo desde su estado fundamental $^4I_{15/2}$ al estado intermedio $^4I_{11/2}$ y subsecuentemente al estado excitado $^4F_{7/2}$.

Usando el Nd^{3+} es posible conseguir un sensibilizador con longitud de onda de excitación cerca de los 800 nm debido a su fuerte absorción cerca de esta longitud de onda, la cual es adecuada pues se ubica dentro de la primera ventana biológica del tejido humano como puede verse en la figura 1, donde se muestra el espectro de extinción el cual toma en cuenta la absorción y la dispersión del tejido humano. En este espectro se pueden identificar la presencia de varias bandas de absorción las cuales se usan para definir dos ventanas biológicas importantes. La primera ventana se extiende desde los 700 nm hasta los 980 nm y corresponde al rangopectral definido entre la banda de absorción visible de la hemoglobina y la característica banda de absorción del agua cercano a los 980 nm . En esta regiónpectral la absorción de luz disminuye fuertemente pero la extinción óptica todavía es importante debido a la dispersión residual cuya relevancia decrece para longitudes de onda mayores. La segunda ventana biológica se extiende desde los 1000 nm hasta los 1400 nm , ambos límites correspondientes a

bandas de absorción del agua. En esta ventanapectral la absorción óptica no se anula completamente (el coeficiente de absorción del agua es cercano a 0.5 cm^{-1}) sin embargo la dispersión óptica es menor comparado con la de la primera ventana biológica debido a las mayores longitudes de onda.

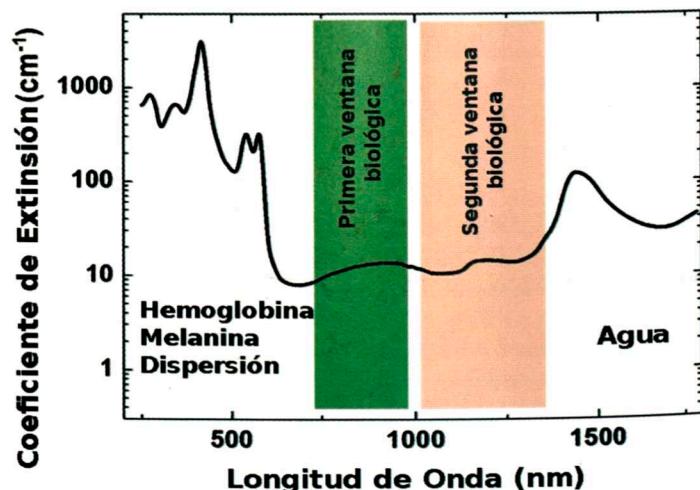


Figura 1: Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda en el tejido humano donde se destaca la Primera y Segunda ventana biológica.

Por otro lado el ion Nd^{3+} puede emitir en longitudes de onda de los 980 nm lo cual permite excitar al ion Yb^{3+} con el fin de producir UC entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} . Esto es lo que se observa de los experimentos realizados. Los niveles de energía involucrados para producir UC en nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ se muestran en la figura 2. Para producir UC en estas nanopartículas se debe contar con una longitud de onda de bombeo inicial cercana a los 800 nm la cual produce una transferencia de energía cercana a los 980 nm al Yb^{3+} . Las emisiones del ion Yb^{3+} producen una segunda transferencia de energía al ion Er^{3+} cuyo espectro de emisión en el rango visible está formado por tres emisiones atribuidas a las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (545 nm) ambas verdes y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (650 nm) (roja). La generación de estas transiciones es posible debido a una eficiente transferencia de energía que involucra a los iones $Yb^{3+} - Er^{3+}$ y $Nd^{3+} - Yb^{3+}$. Del Yb^{3+} al Er^{3+} la energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía $^4I_{11/2}$ del Er^{3+} , via un proceso de cross-relaxation: $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (Er^{3+}), marcado como A en la figura 2. Adicionalmente un segundo cross-relaxation del Yb^{3+} a un ion de Er^{3+} previamente excitado da lugar a la excitación del ion Er^{3+} a niveles de energía superiores vía un nuevo proceso de transferencia: $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (Er^{3+}) que permite la emisión verde. Los procesos térmicos o la presencia de defectos cercanos producen decaimientos no radiativos a los niveles $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^2H_{11/2}$ que dan lugar a las transiciones $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de 650 nm , $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de 540 nm y $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de 520 nm en el Er^{3+} , lo que da lugar a una competencia entre las

emisiones roja y verde. Otro probable mecanismo de la emisión roja se muestra marcada como B en la figura 2.

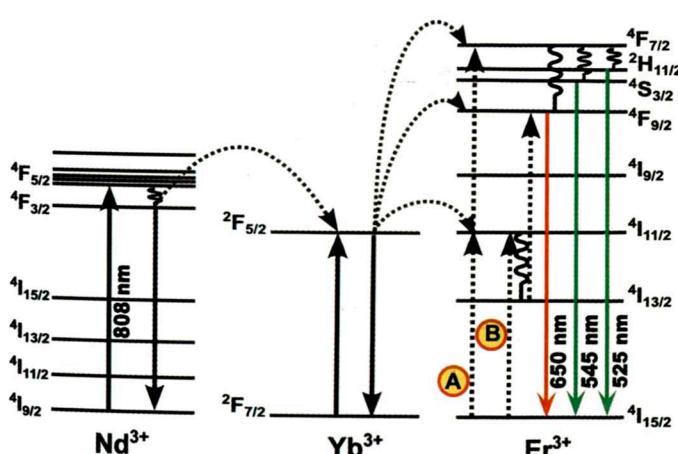


Figura 2: Diagrama que muestra el proceso de cross transfer en el $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$. Se muestran dos posibles mecanismos A y B que contribuyen a las emisiones del Er^{3+} . La longitud de onda inicial es de 808 nm.

3 Temperatura y Probabilidades de transición

La emisión en el verde del ion Er^{3+} , producto de la transferencia de energía del ion Yb^{3+} , consiste de dos bandas entre los 515 nm y 535 nm, centrado en 525 nm y entre los 535 nm y 570 nm, centrado en 545 nm los cuales provienen de transiciones desde los estados excitados $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$ respectivamente al estado fundamental. Estos dos estados son muy próximos, separados solamente por cientos de números de onda, por lo que alcanzan un equilibrio térmico gobernado por el factor de Boltzmann:

$$\frac{I_{525}}{I_{545}} = Ae^{-\Delta E/k_B T} \quad (1)$$

donde A es una constante, I_{525} y I_{545} son las intensidades integradas de las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente, ΔE es el gap de energía que separa los dos estados excitados, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Esto lleva a cambios en las intensidades de emisión de estas bandas como función de la temperatura. Así es posible obtener una escala termométrica que nos dé información de la temperatura de las nanopartículas y de su entorno.

A partir de esta ecuación se encuentra una relación lineal entre $\ln(I_{525}/I_{545})$ y $1/T$, dada por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{I_{525}}{I_{545}} = \frac{-\Delta E}{k_B T} + B \quad (2)$$

donde B es una constante. Calculando la diferencia de energías entre las transiciones de interés se tiene que $\Delta E = 1.389 \times 10^{-20} J$, además a temperatura ambiente se tiene que $k_B T$ es aproximadamente $0.414 \times 10^{-20} J$, es decir que ΔE es del orden de $k_B T$, por lo que se espera

que sea posible medir la dependencia de $\ln \frac{I_{525}}{I_{545}}$ con la temperatura a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Esto es en realidad lo que se ha observado. Además usando los resultados anteriores se puede estimar el valor de la pendiente $\Delta E/k_B$ en la ecuación 2. El valor calculado es de $1.00686 K$ que debe ser cercano al valor a encontrar experimentalmente.

4 Resultados Experimentales

Siguiendo un proceso similar al reportado anteriormente, usando el método solvotermal [16], se han sintetizado nanopartículas de $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$, dividiendo el porcentaje de iones de Y, Yb, Er y Nd como: Y(79.3%), Yb(18%), Er(2%), Nd(0.7%). Para esto inicialmente se disolvieron 3.6 mmol de $NaCl$ (Sigma Aldrich), 1.427 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), 0.036 mmol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), 0.324 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0.013 mmol de $NdCl_3$ (Sigma Aldrich) en una solución de 27 ml de etilenglicol que contiene 0.45 g de polietilenimina ramificada (Sigma Aldrich). La mezcla se agitó por 60 min usando un agitador magnético. Posteriormente, una solución de 17 ml de etilenglicol con 7.2 mmol de NH_4F (Sigma Aldrich) se añade a la solución inicial que contiene los cloruros y se agita durante otros 30 min. La solución clara resultante se calentó en un autoclave con un recipiente de teflón de 85 ml en un horno a $170^\circ C$ por 5 horas. Se realizó luego un proceso de centrifugación a 6 000 RPM usando una mezcla de agua destilada y etanol durante 15 minutos con el fin de lavarlas. Este proceso se repitió varias veces. El producto resultante se secó a $80^\circ C$ por 12 horas. A esta muestra se le realizó un tratamiento térmico por 5 horas a $500^\circ C$. El producto final obtenido fue un polvo fino blanquecino.

Como ya se mencionó anteriormente, estas NPs convierten radiación de 808 nm en radiación de menor longitud de onda tales como el verde y el rojo. Las emisiones en verde corresponden a las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Con el fin de observar esta emisión bajo un tejido biológico, se montó un arreglo experimental, esquematizado en la figura 3 a). Para este experimento se usó un diodo láser de 2W de potencia, una cámara Nikon modelo D3300 con un filtro IR para registrar las imágenes observadas, eliminando la fuente de excitación y atenuando la emisión en rojo. Las NPs se colocaron dentro del tejido de pollo. La figura 3 b) corresponde a la emisión de las NPs luego de atravesar un espesor de 2mm de tejido de pollo. La figura 3 c) corresponde a la emisión de las NPs luego de atravesar un espesor de 2mm de tejido de pollo.

Del análisis de las figuras 3 b) y 3 c) se concluye que es posible detectar la radiación verde emitida por las NPs usando un diodo láser de 2W de potencia, aún cuando las NPs se encuentran cubiertas por 4 mm de tejido de pollo. La eficiencia de las emisiones es mucho mayor cuando estas NPs están cubiertas por 2 mm de tejido de pollo.

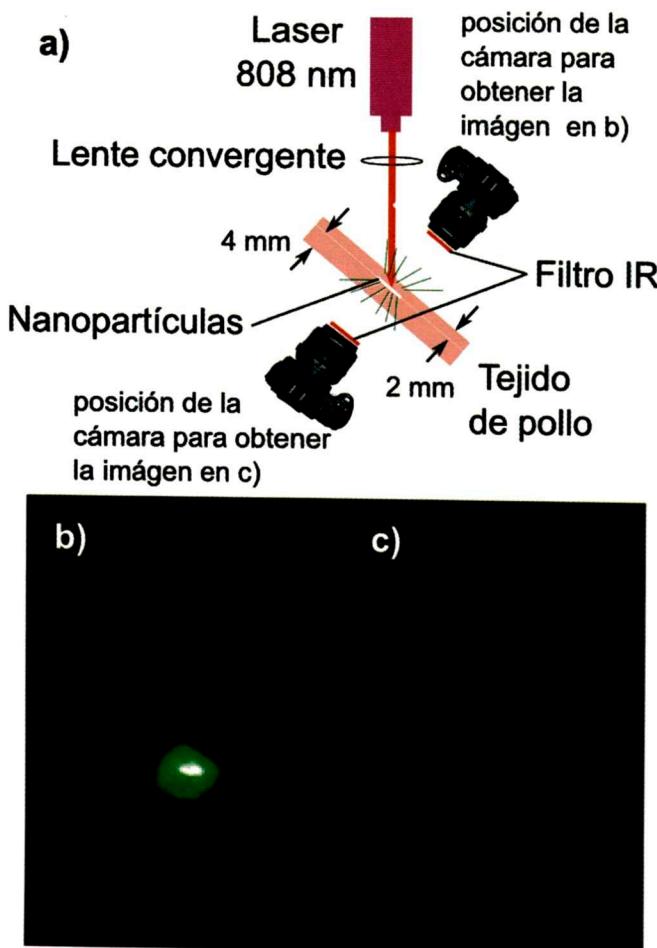


Figura 3: a) Disposición de los equipos para registrar las imágenes obtenidas por la emisión de las nanopartículas dentro de tejido de pollo. b) Emisión de las nanopartículas cubiertas por 2 mm de tejido de pollo. c) Emisión de las nanopartículas cubiertas por 4 mm de tejido de pollo.

Con el fin de observar los cambios en las intensidades de las bandas de emisión $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Er^{3+} en NPs de $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$ al variar la temperatura, se analizaron los espectros de emisión de estas NPs para diferentes temperaturas cercanas a temperaturas fisiológicas. El montaje de este experimento se muestra en la figura 4. Para esto se usó un diodo laser de 808 nm y de hasta 2 W de potencia de salida, un espectrómetro B&W Tek Model BTC-110S conectado a una fibra óptica y controlado por una PC donde también se almacenan los datos obtenidos, un filtro IR para eliminar la fuente de excitación de las NPs. Las emisiones observadas corresponden a una pastilla de $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$. Esta pastilla de 0,02gr de masa se obtuvo luego de comprimir la muestra en polvo para formar una pastilla de 0,2 mm de espesor y 6 mm radio. Esta pastilla fue colocada sobre una barra de cobre de 22 mm de diámetro y 23 mm de altura. La barra de cobre estaba envuelta por alambre de nicrom revestido conectado a una fuente de voltaje variable entre 0 y 5V con el fin de variar la temperatura de la pastilla de las NPs. Para registrar la temperatura y poder calibrar los espectros de emisión, se usó una termocupla tipo J la

cual hacía contacto con la pastilla.

Asimismo se usaron lentes convergentes para focalizar tanto la radiación incidente como la radiación emitida por las nanopartículas.

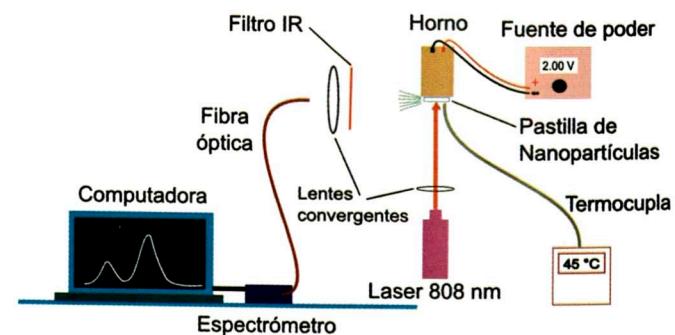


Figura 4: Espectros de emisión del $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$ con longitud de onda de excitación de 808 nm

Usando el arreglo experimental mostrado en la figura 4 se tomaron espectros de emisión de la pastilla de NPs con una longitud de onda de excitación de 808 nm.

Los espectros de emisión obtenidos consisten de dos bandas entre los 510 nm y 565 nm. Al variar la temperatura de las nanopartículas, se observa que la intensidad relativa entre estas bandas cambia, registrándose un crecimiento relativo de la banda entre 510 nm y 535 nm (correspondiente a la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) con respecto a la banda entre 535 nm y 565 nm (correspondiente a la transición $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), manteniendo las mismas formas de las bandas. El resultado obtenido muestra la hipersensibilidad de la relación entre las intensidades de estas bandas con la temperatura. Esta relación puede usarse como parámetro para medir las temperaturas de las NPs.

Con el fin de estudiar la dependencia de esta relación de intensidades, se analizó las intensidades integradas de los espectros de emisión obtenidos. Para esto se integró el área cubierta por la primera banda (I_{525}), así como el área cubierta por la segunda banda (I_{545}). La figura 5 muestra el gráfico de $\ln(\frac{I_{525}}{I_{545}})$ en función de $\frac{1}{T}$. Se observa una dependencia lineal donde la pendiente corresponde a $\Delta E/k_B$.

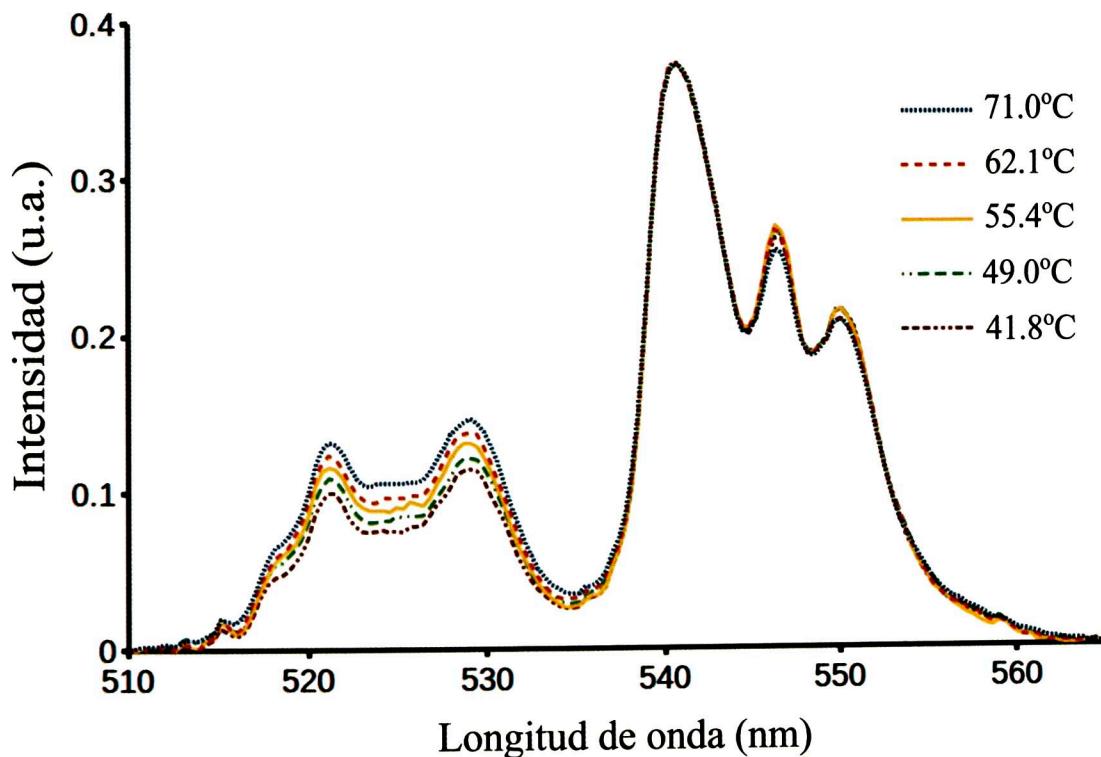


Figura 5: Espectros de emisión del $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$ con longitud de onda de excitación de 808 nm para $41.8^{\circ}C$, $49^{\circ}C$, $55.4^{\circ}C$, $62.1^{\circ}C$ y $71.0^{\circ}C$.

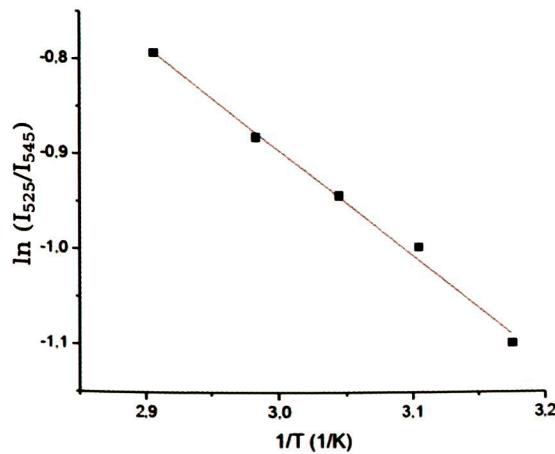


Figura 6: $\ln(\frac{I_{525}}{I_{545}})$ en función de la Temperatura de una pastilla de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$ al ser excitados con un laser de 808 nm de 2W de potencia. Los puntos son los datos experimentales y la linea es el mejor ajuste.

Mediante un ajuste de los datos experimentales a la expresión 2 se encontró que la pendiente de la recta es -1.1×10^{-20} que está de acuerdo con el resultado de -1.0×10^{-20} calculado anteriormente. La diferencia puede atribuirse a que las bandas no están centradas realmente en 525 nm y 545 nm. El ajuste de la curva tiene

un R cuadrado de 0.99478, lo cual muestra la bondad del ajuste. Esta recta permite calibrar el nanotermómetro. El comportamiento lineal observado en la figura 6 revela que una determinación precisa de la relación entre las intensidades luminiscentes de estas líneas hipersensitivas permite determinar la temperatura de las nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

5 Conclusiones

- Se ha observado emisión luminiscente al incidir radiación laser de 808 nm y 2W de potencia sobre nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ colocadas dentro de tejido de pollo.
- Se han usado las emisiones de 525 nm y 545 nm de nanopartículas de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ dentro de tejido de pollo para obtener la temperatura de las nanopartículas y la de su entorno.

6 Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Fotónica de la Facultad de Ciencias de la UNI. Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de FONDECYT-CONCYTEC, convenios Nro. 167 y Nro. 168.

1. Tian, L., Xu, Z., Zhao, S. Cui, Y., Liang, Z., Zhang, J. and Xu, X. *Materials* 7(11), 7289-7303 (2014)
2. Jaque, D., Martínez Maestro, L., del Rosal, B., Haro-Gonzalez, P., Benayas, A., Plaza, J. Martín, E. and García Solé J., *Nanoscale*, 6, 9494-9530 (2014).
3. Peng, H., Stich, M., Yu, J., Sun, L., Fischer L. and Wolfbeis, O., *Adv. Mater.*, 22, 6, 716-719 (2010)
4. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun Y. and Li, F. *Chem. Rev.*, 115 , 395 (2015)
5. Albers, A., Chan, E., McBride, P., Ajo-Franklin, C., Cohen B. and B. Helms, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 9565 (2012)
6. Ye, F., Wu, C., Jin, Y., Chan, Y., Zhang X. and Chiu, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8146 (2011)
7. Kim, M., Yoda M. and Meas M., *Sci. Technol.*, 22, 085401 (2011)
8. Zhou, J., Xu, S., Zhang J. and J. Qiu, *Nanoscale*, 7, 15026 (2015)
9. Debasu, M., Ananias, D., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L., Rocha J. and Carlos L., *Adv. Mater.*, 25, 4868 (2013)
10. Bednarkiewicz, A., Wawrzynczyk, D., Nyk M. and Strek, W. *App. Phys. B*, 103, 847 (2011)
11. Xue F. and H. Talanta, W., 99, 1057 (2012).
12. del Rosal, B., Pérez-Delgado, A., Misiak, M., Bednarkiewicz, A., Vanetsev, A., Orlovskii, Y., Jovanović, D., Dramićanin, M., Rocha, U., Upendra Kumar K., Jacinto, C., Navarro, E., Martí Rodríguez, E., Pedroni, M., Speghini, A., Hirata, G., Martín I. and Jaque, D., *J. Appl. Phys.*, 118, 143104 (2015)
13. Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Strek W. and Samoc, M. *Nanoscale*, 4, 6959 (2012)
14. Marciniak, L., Bednarkiewicz, A., Stefanski, M., Tomala, R., Hreniak D. and Strek, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 24315 (2015)
15. Idris, N., Jayakumar, M., Bansal, A., Zhang, Y., *Chem. Soc. Rev.*, 44, 1449-1478(2015)
16. Puga R., Palacios E., Velasco M., Hernández J. M. y Loro, H., *REVCIUNI*,1, 39-41(2014)