

Лазерный перенос апконвертирующих наночастиц

В. С. Жигарьков¹⁾, В. И. Юсупов, Е. В. Хайдуков

Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2024 г.

После переработки 19 июня 2024 г.

Принята к публикации 20 июня 2024 г.

Предложен метод переноса апконвертирующих наночастиц (АН) вида ядро/оболочка $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$ со средним размером 30 нм посредством лазерно-индуцированного прямого переноса. Метод обеспечивает высокое пространственное разрешение за счет создания на донорной подложке структуры “сэндвича”: для надежной фиксации наночастицы располагаются между слоями золота с толщинами 50 и 20 нм. Перенос апконвертирующих наночастиц реализован при фокусировании наносекундного лазерного излучения в пятно с диаметром ~ 30 мкм и при оптимальных энергиях в импульсе 8.5–25 мкДж. Показано, что, несмотря на высокие скачки температуры $\Delta T > 1000$ К и давления $\Delta P > 150$ МПа, апконвертирующие наночастицы полностью сохранили свои фотолюминесцентные характеристики.

DOI: 10.31857/S123456782414012X, EDN: UKYZTJ

Введение. В настоящее время лазерная печать, основанная на технологии прямого лазерно-индуцированного переноса (LIFT), находит применение в различных областях науки, техники, микробиологии и медицины. Этот подход оказался очень привлекательным для изготовления трехмерных объектов на макроуровне, аддитивного нанопроизводства, печати широкого спектра материалов, биоматериалов и функциональных микроустройств [1–3], инженерии микробных систем [4–6].

Перспективным является лазерная печать фотолюминесцентными наноматериалами, которые получили широкое распространение из-за обеспечения “обратной связи” с нанообъектом за счет фотолюминесцентного отклика [7]. Особым классом в ряду фотолюминесцентных материалов являются апконвертирующие наночастицы (АН), обладающие антистоксовой люминесценцией, благодаря нелинейному оптическому процессу преобразования света с повышением частоты испускаемых квантов [8].

Как правило, АН содержит ионы лантанидов двух типов, введенных в кристаллическую матрицу. Ион первого типа, способен эффективно поглотить инфракрасный (ИК) фотон и перейти из основного в возбужденное метастабильное состояние. Благодаря безызлучательному резонансному обмену энергией между ионом сенсibilизатором и ионом второго типа – активатором в пределах одной кристаллической наночастицы происходит последовательная ак-

кумуляция энергии фотонов накачки с последующим испусканием квантов с увеличенной частотой. Эффективность такого процесса определяется кристаллической матрицей, концентрацией ионов в матрице, перекрытием спектров испускания иона сенсibilизатора и поглощения иона активатора [8]. Одним из наиболее эффективных сенсibilизаторов в АН является ион Yb^{3+} , обладающий большим сечением поглощения в окрестности длин волн 970–980 нм, в качестве активатора выбирают ионы с “лестничной” схемой метастабильных состояний – Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} и Nd^{3+} [9].

Благодаря фотолюминесцентным свойствам, апконвертирующие наноматериалы находят применение в фотонике, что позволяет создавать различные устройства на их основе и развивать новые технологии, а именно: 3D-дисплеи [10, 11], наносенсоры [12, 13], низкотоксичные высоколюминесцентные бионанозонды [14], антиконтрафактные метки [15], солнечные элементы [16], 3D-печать [17, 18], многофотонная апконверсионная микроскопия сверхвысокого разрешения [19].

Для усиления фотолюминесценции АН сочетают с плазмонным наноструктурам [20, 21]. Плазмонный резонанс может влиять на три различных физических процесса в апконвертирующих материалах: поглощение света ионом сенсibilизатором, передачу энергии от сенсibilизатора к активатору и эмиссию света ионом активатором [22], что позволяет поднять эффективность фотолюминесценции АН от одного [23] до трех порядков [24].

¹⁾e-mail: vzhigarkov@gmail.com

Цель работы заключалась в изучении возможности печати АН с использованием наносекундного волоконного лазерного источника и проверки сохранения функциональных характеристик АН после их переноса.

Материалы и методы. Синтез апконвертирующих наночастиц. Для синтеза АН $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, к смеси трех оксидов Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 при нагревании добавляли трифторуксусную кислоту и дистиллированную воду для получения $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Y}$, $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Yb}$ и $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Tm}$. Для получения наночастиц в β -фазе, обеспечивающей наибольший квантовый выход апконверсии [9], добавляли 2 эквивалента трифторацетата натрия, а реакцию проводили в смеси высококипящих растворителей, а именно: 1-октадецен и олеиновая кислота, при температуре $\sim 320^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Смесь трифторацетатов помещалась в трехгорловую колбу. Время синтеза составляло 25 минут. В результате были получены частицы, покрытые олеиновой кислотой, которые легко диспергируются в неполярных органических растворителях.

Наночастицы отделяли от реакционного раствора центрифугированием в течение 10 мин. Далее по схожей методологии покрывали наночастицы неактивной оболочкой NaYF_4 без добавления активных ионов, толщина которой составляла ~ 2.5 нм. В результате получали наночастицы со структурой ядро/оболочка $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$ со средним размером 30 нм (см. рис. 1). Расчетная концентрация ионов в активном ядре наночастицы составляла 18 % и 0.8 % для Yb^{3+} и Tm^{3+} , соответственно.

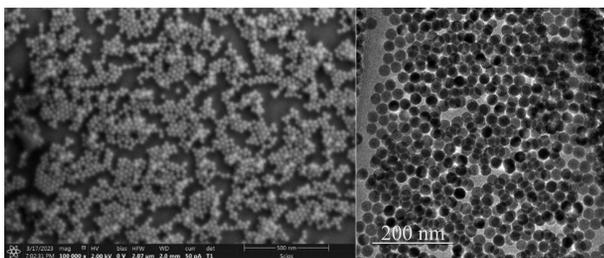


Рис. 1. SEM и TEM фотография наночастиц со структурой ядро/оболочка $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$

Донорная подложка. В качестве донорной подложки использовались прозрачные предметные стекла размером $26 \times 76 \times 1$ мм (Menzel Glaser, Германия). С помощью высоковакуумной установки Leica EM ACE600 (Leica Mikrosysteme GmbH, Австрия) методом магнетронного распыления на поверхность стекол наносился 50 нм слой золота. Далее посредством вытягивания из дисперсии наночастиц в гек-

сане на слой золота донорной подложки наносились АН. Однако, из-за слабой адгезии золотой пленки к поверхности стеклянной подложки [25], полученная подложка становилась крайне чувствительна к любому механическому воздействию. Поэтому в ряде случаев на поверхность стекла предварительно наносился слой титана толщиной 10 нм.

Предварительные эксперименты показали, что подготовленные по описанной выше процедуре донорные подложки плохо подходили для решения поставленной задачи. Проблема была связана со слабой адгезией АН к поверхности золотой пленки, что приводило к их постепенному осыпанию. Кроме этого, при лазерном переносе с использованием такой донорной подложки происходило беспорядочное рассеивание наночастиц с поверхности, существенно превышающей по площади сечение лазерного пятна на подложке. Можно предположить, что это происходило из-за слабой адгезии АН с золотым подслоем, приводящим к их осыпанию при распространении акустической волны из области лазерного воздействия. Поэтому для лучшего закрепления АН сразу после их нанесения на подложку поверх наносился еще один слой золота толщиной 20 нм. Таким образом, в экспериментах использовались структуры “сэндвича” на донорной подложке, а именно: $\text{Au}_{50}/\text{АН}/\text{Au}_{20}$ (рис. 2а) и $\text{Ti}_{10}/\text{Au}_{50}/\text{АН}/\text{Au}_{20}$.

Лазерный перенос апконвертирующих наночастиц. Для переноса АН с поверхности донорного стекла на акцепторную поверхность использовалась лазерная система с импульсным лазером на волокне (ООО НТО “ИРЭ-Полус”, Россия) YLPM-1-4x200-20-20, с $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 8$ нс и параметром качества пучка $M^2 < 1.3$. Диапазон энергии в импульсе в экспериментах составлял 8.5–65 мкДж при диаметре лазерного пятна в фокусе ~ 30 мкм (рис. 2б). Управление излучением осуществлялось посредством двухзеркальной гальваносканирующей головки LscanH-10-1064 (АтекоТМ, Россия), снабженной F-theta объективом SL-1064-110-160 (Ronar-Smith, Сингапур) с фокусным расстоянием 160 мм.

В качестве акцепторных подложек использовались пластинки из кремния или покровного стекла. Они размещались на моторизованной платформе. Расстояние между акцепторной пластиной и донорной подложкой варьировалось микровинтом от 0 до 500 мкм.

Наночастицы и микроструктуры, полученные после переноса, изучались посредством эпилюминесцентного инвертированного микроскопа, реализованного на базе оптического микроскопа Motic AE31E (Motic, Китай), с возможностью возбуждения и ре-

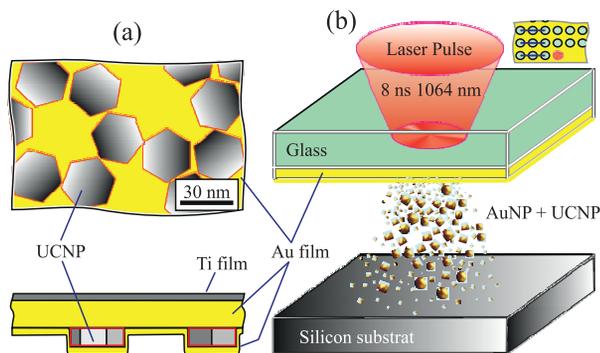


Рис. 2. (Цветной онлайн) Схема размещения АН (UCNPs) на донорной подложке (а) и схема эксперимента по лазерно-индуцированному переносу золотых наночастиц с АН на акцепторную подложку из кремния (б)

гистрации сигнала от АН, а также растрового электронного микроскопа JEOL JCM-6000 PLUS (JEOL Ltd., Япония) и растрового электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (FEI, США). Электронные микроскопы снабжены блоками энергодисперсионного детектора (EDS), посредством которого проводился EDX-анализ.

Результаты и обсуждение. На рисунке 3 представлены РЭМ-изображения донорной подложки после лазерного воздействия. С увеличением энергии лазерного импульса размер отверстий в пленке Au постепенно увеличивается. Определенный по отверстиям донорной подложки порог абляции “сэндвич”-структуры составил 7.5 мкДж ($F = 1.0 \pm 0.1 \text{ Дж/см}^2$). На поверхности подложки повсеместно, в том числе и на самом краю сформированных отверстий в пленке Au (рис. 3с), выделяются скопления АН.

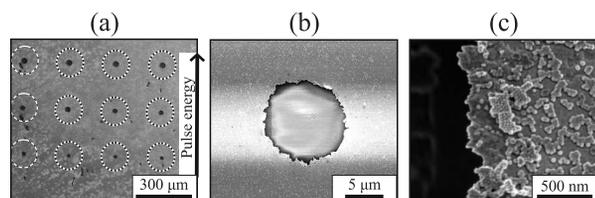


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности донорной подложки после прямого лазерно-индуцированного переноса при энергии импульса $E = 12, 16$ и 20 мкДж (а) и ее увеличенные фрагменты с $E = 12 \text{ мкДж}$ (б), (с). На рисунке 2а области с отверстиями в пленке Au выделены пунктирными окружностями. Везде на поверхности донорной подложки более светлым тоном выделяются скопления АН

На рисунке 4 приведено изображение поверхности акцепторной подложки после лазерного переноса

са наночастиц с энергией импульса в диапазоне от $E = 8.5\text{--}25 \text{ мкДж}$. При $E = 8.5 \text{ мкДж}$ переноса наночастиц не наблюдается. Видно, что далее с увеличением энергии импульса, количество перенесенного на поверхность кремниевой пластины материала в среднем увеличивается, при этом увеличивается также разброс переносимого материала.

На увеличенном фрагменте (рис. 4б) видно, что переносятся как наночастицы, так и достаточно крупные микрочастицы. Эти микрочастицы, как следует из EDX-анализа (рис. 4с), перед столкновением с акцепторной пластинкой были микрокаплями расплавленного золота: на EDX-спектре, помимо кремния, отчетливо выделяется линия Au и Ti.

С помощью EDX-анализа в некоторых случаях удалось установить, что на поверхности акцепторной кремниевой пластинки и перенесенных золотых микрочастиц присутствуют АН. На рисунке 4д представлено РЭМ-изображение одной такой микрочастицы диаметром $13 \pm 1 \text{ мкм}$, на выделенном участке поверхности которой массовая доля элемента Tm составила $2.10 \pm 0.17 \%$.

Также наличие АН в перенесенном материале удалось визуализировать при совмещении светлопольных, и фотолюминесцентных изображений (регистрация в диапазоне $400\text{--}850 \text{ нм}$) акцепторной подложки при возбуждении на 975 нм (рис. 5).

Светлопольное микроскопическое изображение (рис. 5а) показывает наличие микрочастиц на поверхности акцепторной подложки. Микрофотография (рис. 5б), полученная в люминесцентном свете, показывает, что в результате лазерной печати были также перенесены АН и, по крайней мере, часть перенесенных АН сохранила свои фотолюминесцентные свойства.

Для сравнения светлопольного изображения и аналогичного изображения поверхности акцепторной пластинки в люминесцентном свете была проведена цифровая обработка. Она позволила выделить микрочастицы ниже (для светлопольного изображения) и выше (для люминесцентного изображения) определенного порога яркости пикселей. Затем полученные матрицы сравнивались и на них цветом выделялись соответствующие микрочастицам пиксели, которые присутствовали только на светлопольной, только на люминесцентной и на обеих микрофотографиях. На полученном комбинированном изображении (рис. 5с) отчетливо просматриваются все три цвета. То есть некоторые микрочастицы или их участки регистрируются и в светлопольной, и в люминесцентной микроскопии одновременно. Однако, при этом есть такие, которые видны либо только

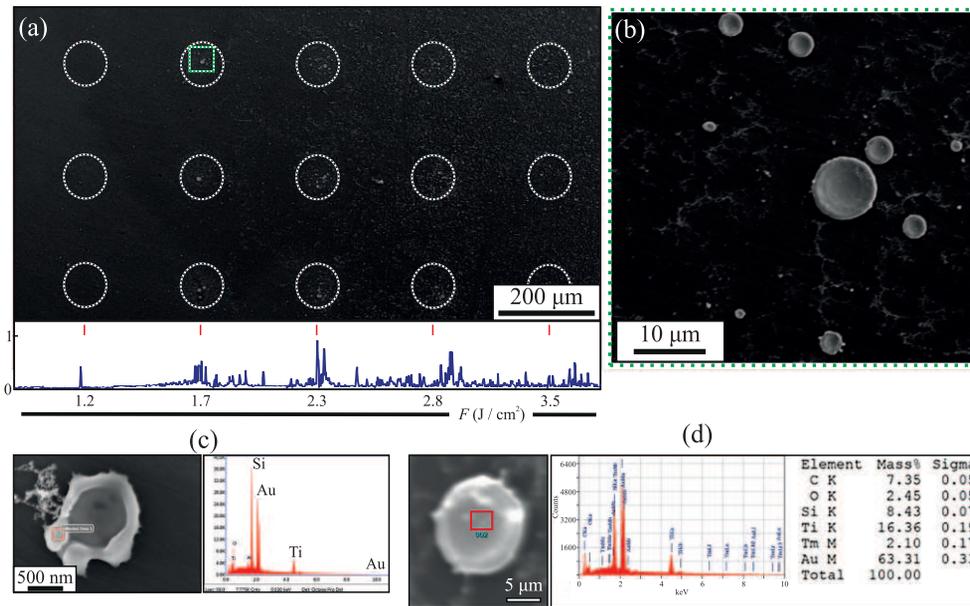


Рис. 4. (Цветной онлайн) РЭМ-изображение поверхности кремниевой пластинки после прямого лазерно-индуцированного переноса с поверхности донорной подложки со структурой $Ti_{10}/Au_{50}/AN/Au_{20}$ и результат EDX-анализа ее участков. (а) – РЭМ-изображение при энергии импульса от $E = 8.5–25$ мкДж ($F = 1.2–3.5$ Дж/см²). Области с перенесенными наночастицами выделены белыми пунктирными окружностями. На вставке приведен график распределения осредненных по ширине 10 мкм значений яркости пикселей (от 0 до 1) вдоль линии, проходящей через предполагаемые центры областей переноса. Красными стрелками отмечены положения центров. (б) – Увеличенный фрагмент поверхности с $E = 12$ мкДж ($F = 1.7$ Дж/см²), выделенный на рис. 4а зеленым пунктирным прямоугольником. (с), (d) – РЭМ-изображения микрочастиц и результаты EDX-анализа их участков, отмеченных красным прямоугольником. По EDX-спектрам на рис. 4d регистрируется наличие АН

в проходящем, либо только в люминесцентном свете. Наличие микрочастиц, видимых только при светлопольной микроскопии, может свидетельствовать о том, что АН на поверхности данных микрочастиц отсутствуют, а также что АН в этих местах утратили или сильно ухудшили свои люминесцентные свойства.

Для демонстрации сохранения функциональности АН было проведено сравнение спектров фотолюминесценции исходных наночастиц, использованных для нанесения на донорную подложку, и наночастиц на поверхности акцепторной подложки (рис. 5d). Из этого рисунка видно, что соотношение интенсивности между линиями люминесценции для исходных и перенесенных АН полностью сохранилось. Следует отметить, что соотношение в линиях люминесценции в АН крайне чувствительно к изменению морфологии и химического состава наночастиц [9]. Поскольку это соотношение сохранилось, можно говорить о конгруэнтном переносе АН лазерными импульсами при используемом методе.

Дополнительно на донорной подложке была сформирована надпись “RUS” при плотном контакте между донорной подложкой и акцепторной стеклянной

пластинкой с целью визуализации возможности микрорепечати апконвертирующими наночастицами и проверки сохранения функциональных характеристик (см. рис. 5е). Диапазон энергий в этом случае был 15–65 мкДж (шаг 10 мкДж). При освещении напечатанной структуры лазерным излучением с длиной волны 975 нм, возбуждающим люминесценцию АН, визуализируется их синяя люминесценция с контурами, повторяющими форму перенесенного объекта. Стоит также отметить, что при превышении энергии в импульсе ~ 25 мкДж, качество напечатанного изображения резко снижалось из-за рассеивания наночастиц с поверхности донорной подложки (2 и 3 строка на рис. 5е), поэтому рабочий диапазон энергии соответствовал 8.5–25 мкДж.

При лазерном переносе АН подвергаются значительным импульсным воздействиям температуры ΔT и давления ΔP . Для оценки величины ΔT и ΔP отверстия с радиусом $R_0 = 5.3 \pm 0.3$ мкм, представленного на рис. 3b, необходимо обозначить, что отрыв золота произошел по границе его плавления. Скачок температуры на краю отверстия $\Delta T(r = R_0) = T_m - T_0$, где $T_m = 1337$ К – температура плавления золота, $T_0 \sim 300$ К – ком-

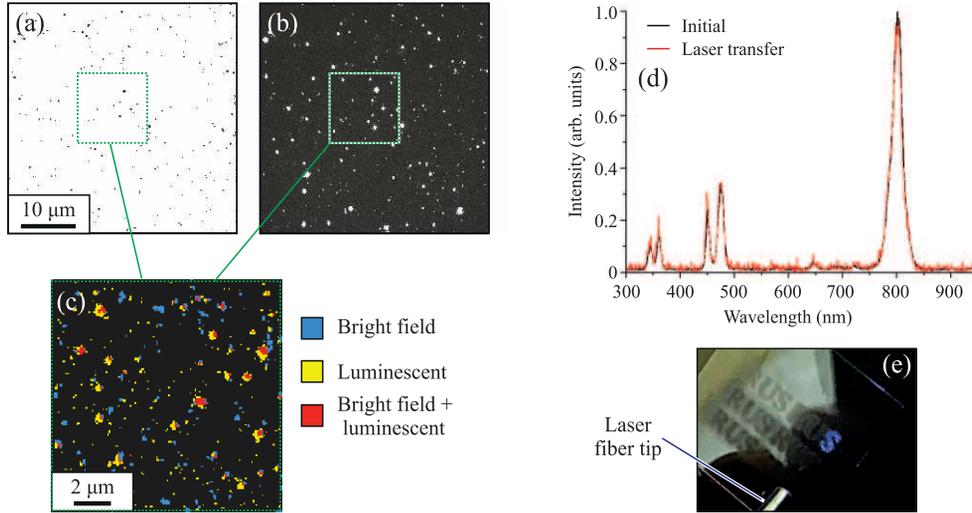


Рис. 5. (Цветной онлайн) Изображения акцепторной поверхности после лазерного переноса наночастиц с $E = 8.5$ мкДж, полученные посредством светлопольной (a) и фотолюминесцентной (b) микроскопии. (c) – наложение участка изображений (a) и (b). Цветами выделены пиксели, которые соответствуют частицам только на светлопольной (синий), только на люминесцентной (желтый) и на обеих (красный) микроскопиях. (d) – сравнение нормированных спектров фотолюминесценции АН при возбуждении 975 нм до и после лазерного переноса при энергии 25 мкДж. (e) – Фотография изображения структуры RUS, напечатанной на покровном стекле. При освещении структуры (полученной при энергии в импульсе 25 мкДж) лазерным излучением с длиной волны 975 нм визуализируется синяя линия люминесценции АН

натная температура. По этой реперной точке можно реконструировать весь профиль максимальной температуры в области лазерного пятна [26].

Величину возникшего скачка давления на краю отверстия в золотой пленке (рис. 3b) можно оценить в условиях “длинного импульса” (поскольку $c\tau \approx 16$ мкм $\gg d = 50$ нм, где $c \approx 2$ км/с – скорость звука в золоте, $\tau = 8$ нс – длительность импульса, d – толщина пленки золота) [27]:

$$\Delta P \approx \frac{\Gamma \cdot A \cdot F_0(r)}{c\tau} = \frac{\Gamma}{c\tau} \cdot \frac{A \cdot 2E}{\pi\omega_0^2} e^{-\frac{2R_0^2}{\omega_0^2}} \approx 150 \text{ МПа},$$

где $\Gamma \approx 3$ – параметр Грюнайзена для золота [28], $A \cdot F_0(r)$ – пиковая поверхностная плотность поглощенной энергии, $A \sim 0.03$ [29], $E = 12$ мкДж – энергия в импульсе. Полученная величина скачка давления по порядку величины соответствует и несколько превышает измеренную величину скачка давления в ударной волне при лазерной печати [30]. Использование формулы для оценки давления в этом случае вполне оправдано. Если бы в области лазерного воздействия развивались очень высокие температуры, близкие к критическим, необходимо было бы учитывать взрывное кипение материала с образованием сильно сжатого пара и жидких микрокапель (см., например, [31]). Однако, используя расчет из [26], можно получить, что для приведенного на рис. 3b

случая температура в центре пятна во время действия лазерного импульса достигает лишь ~ 1630 К, а это много меньше критической температуры для Au $T_c \sim 7400$ К.

Таким образом, перенесенные АН во время действия лазерного импульса подверглись достаточно сильным импульсным температурным ($\Delta T > 1000$ К) и динамическим нагрузкам ($\Delta P > 150$ МПа), и при этом сохранили свои функциональные характеристики. Наличие АН непосредственно на краю отверстия в пленке Au донорной подложки (рис. 3e) говорит о прочности их закрепления на поверхности подложки. Это важно, поскольку показывает, что предложенная конструкция донорной подложки со структурой в виде “сэндвича” обеспечивает локализацию переносимой области до размера пятна абляции (~ 10 мкм для $E = 12$ мкДж, как на рис. 3), что повышает пространственное разрешение метода.

Заключение. Разработан метод переноса АН, обеспечивающий высокое пространственное разрешение за счет создания на донорной подложке структуры в виде “сэндвича”, состоящей из чередования Au₅₀/АН/Au₂₀ или Ti₁₀/Au₅₀/АН/Au₂₀. Эта конструкция позволила обеспечить надежную фиксацию наночастиц на золотой пленке донорной подложки. Продемонстрирована возможность прецизи-

онного переноса АН в технологии печати с использованием сравнительно дешевых волоконных лазерных источников с наносекундной длительностью импульса. Оценены скачки температуры и давления, которые испытывали АН при лазерном переносе. Предложенный подход обеспечивает возможность осуществления лазерной печати АН с полным сохранением функциональных характеристик АН.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: Соглашение # 075-15-2023-324 в части расширения сферы технологии ЛИМС и в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части оценок физических факторов при лазерной биопечати и использования оборудования ресурсных центров.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Q. Li, D. Grojo, A.-P. Alloncle, B. Chichkov, and P. Delaporte, *Nanophotonics* **8**, 27 (2018).
2. L. Koch, M. Gruene, C. Unger, and B. Chichkov, *Curr. Pharm. Biotechnol.* **14**, 91 (2013).
3. A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, S. Shelygina, N. Smirnov, P. Pakholchuk, I. Saraeva, D. Zayarny, E. Ulturgasheva, D. Khmelenin, O. Emelyanova, V. Pryakhina, N. Pokryshkin, E. Kuzmin, A. Gorevoy, P. H. Minh, and P. van Duong, *Photonics* **11**, 119 (2024).
4. V. I. Yusupov, M. V. Gorlenko, V. S. Cheptsov, N. V. Minaev, E. S. Churbanova, V. S. Zhigarkov, E. A. Chutko, S. A. Evlashin, B. N. Chichkov, and V. N. Bagratashvili, *Laser Phys. Lett.* **15**, (2018).
5. V. Cheptsov, V. Zhigarkov, I. Maximova, N. Minaev, and V. Yusupov, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **39**, (2023).
6. M. V. Gorlenko, E. A. Chutko, E. S. Churbanova, N. V. Minaev, K. I. Kachesov, L. V. Lysak, S. A. Evlashin, V. S. Cheptsov, A. O. Rybaltovskiy, V. I. Yusupov, V. S. Zhigarkov, G. A. Davydova, B. N. Chichkov, and V. N. Bagratashvili, *J. Biol. Eng.* **12**, (2018).
7. А. И. Аржанов, А. О. Савостьянов, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, and А. В. Наумов, *Photonics Russ.* **16**, 96 (2022).
8. A. Nadort, J. Zhao, and E. M. Goldys, *Nanoscale* **8**, 13099 (2016).
9. Д. Н. Каримов, П. А. Демина, А. В. Кошелев, В. В. Рочева, А. В. Сокоиков, А. Н. Генералова, В. П. Зубов, Е. В. Хайдуков, М. В. Ковальчук, В. Я. Панченко, *Российские нанотехнологии* **15**, 699 (2020).
10. E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane, *Science* **273**, 1185 (1996).
11. R. Deng, F. Qin, R. Chen, W. Huang, M. Hong, and X. Liu, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 237 (2015).
12. M. Kumar and P. Zhang, *Biosens. Bioelectron.* **25**, 2431 (2010).
13. K. K. Green, J. Wirth, and S. F. Lim, *Sci. Rep.* **7**, 762 (2017).
14. А. Г. Шмелев, В. Г. Никифоров, Д. К. Жарков, В. В. Андрианов, Л. Н. Муранова, А. В. Леонтьев, Х. Л. Гайнутдинов, В. С. Лобков, М. Х. Алькатани, Ф. Р. Хеммер, *Известия Российской академии наук. Серия физическая* **84**, 1696 (2020).
15. J. M. Meruga, W. M. Cross, P. Stanley May, Q. Luu, G. A. Crawford, and J. J. Kellar, *Nanotechnology* **23**, 395201 (2012).
16. S. Hao, Y. Shang, D. Li, H. Agren, C. Yang, and G. Chen, *Nanoscale* **9**, 6711 (2017).
17. V. V. Rocheva, A. V. Koroleva, A. G. Savelyev, K. V. Khaydukov, A. N. Generalova, A. V. Nechaev, A. E. Guller, V. A. Semchishen, B. N. Chichkov, and E. V. Khaydukov, *Sci. Rep.* **8**, 3663 (2018).
18. П. А. Демина, К. В. Хайдуков, В. В. Рочева, Р. А. Акасов, А. Н. Генералова, and Е. В. Хайдуков, *Photonics Russ.* **16**, 600 (2022).
19. C. Chen, F. Wang, S. Wen, Q. P. Su, M. C. L. Wu, Y. Liu, B. Wang, D. Li, X. Shan, M. Kianinia, I. Aharonovich, M. Toth, S. P. Jackson, P. Xi, and D. Jin, *Nat. Commun.* **9**, 3290 (2018).
20. W. Park, D. Lu, and S. Ahn, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2940 (2015).
21. W. Gao, S. Han, B. Wang, Z. Sun, Y. Lu, Q. Han, X. Yan, J. Liu, and J. Dong, *J. Alloys Compd.* **900**, 163493 (2022).
22. A. N. Generalova, B. N. Chichkov, and E. V. Khaydukov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **245**, 1 (2017).
23. Y. Liu, J. Zhou, S. Wen, F. Wang, H. Wu, Q. Chen, C. Zuo, and D. Jin, *Nano Lett.* **23**, 5514 (2023).
24. A. Das, C. Mao, S. Cho, K. Kim, and W. Park, *Nat. Commun.* **9**, 4828 (2018).
25. V. S. Zhigarkov, N. V. Minaev, and V. I. Yusupov, *Quantum Electron.* **50**, 1134 (2020).
26. V. I. Yusupov and V. S. Zhigarkov, *Thin Solid Films* **794**, 140296 (2024).
27. D. Kim, M. Ye, and C. P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **67**, 169 (1998).
28. D. Ashwini, V. S. Sharma, and K. Sunil, *Eur. Phys. J. Plus* **137**, 545 (2022).
29. V. I. Yusupov, V. S. Zhigar'kov, E. S. Churbanova, E. A. Chutko, S. A. Evlashin, M. V. Gorlenko, V. S. Cheptsov, N. V. Minaev, and V. N. Bagratashvili, *Quantum Electron.* **47**, 1158 (2017).
30. E. Mareev, N. Minaev, V. Zhigarkov, and V. Yusupov, *Photonics* **8**, 374 (2021).
31. S. I. Kudryashov and S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* **100**, (2006).