

SWIR 영역에서 활용 가능한 Silver Sulfide의 다양한 합성법

정윤희, 김기환 

경상국립대학교 나노신소재융합공학과

초록: 이 논문은 단파 길이 적외선(SWIR) 영역에서의 활용을 중점적으로 다루며, 실버 황화물(Ag_2S) 나노 구조의 합성과 광학적 특성에 대해 제시한다. SWIR 영역은 생체 조직에 미치는 손상이 감소하고 광학적 투명성이 향상되는 등의 장점을 제공하여 다양한 분야에서 활용되고 있다. 연구는 세 가지 다양한 합성 방법을 소개하며, 각각의 방법을 통해 다양한 광학적 특성을 갖는 나노 입자를 얻을 수 있음을 보여준다. 이러한 연구 결과는 Ag_2S 나노 입자의 크기와 리간드를 조절함으로써 감지, 이미징 및 기타 응용 분야에서의 맞춤형 솔루션을 제공하는 가능성을 열어 놓는다. 이 논문은 SWIR 영역에서 활용 가능한 Ag_2S 에 대한 새로운 통찰력을 제공하며, 이를 통해 미래 기술의 발전을 촉진할 것으로 기대된다.

키워드: 칼코제나이드, 실버 설파이드, 나노크리스탈

Synthesis Methods of Silver Sulfide for SWIR Region Applications

Yunhye Jeong and Gi-Hwan Kim

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received February 27, 2024; Revised March 28, 2024; Accepted April 15, 2024)

Abstract: This paper delves into the application of the short-wave infrared (SWIR) region, with a focus on the synthesis and optical characteristics of silver sulfide (Ag_2S) nanostructures. SWIR offers advantages such as reduced damage to biological tissues and enhanced optical transparency, making it valuable across various domains. The study introduces three distinct synthesis methods, each showcasing the ability to obtain nanostructures with improved optical properties. These research findings open up the possibility of providing tailored solutions in detection, imaging, and other applications by controlling the size and ligands of Ag_2S nanoparticles. This paper provides new insights into the utilization of Ag_2S in the SWIR region, which is expected to foster advancements in future technologies.

Keywords: Chalcogenide, Silver sulfide, Nanocrystal

1. 서문

- 일상에서는 의료 분야, 야간 관측, 기상 분석 등 다양한 분야에서 적외선 영역의 빛이 활용되고 있다. 이에 따라 적외선을 감지할 수 있는 센서의 중요성이 증가하고

있다. 특히, near-infrared (NIR) 영역은 짧은 파장으로 인해 비교적 쉽게 감지 가능하기 때문에 많이 활용되고 있다. 그러나 최근에는 더 멀리 떨어진 대상을 관측할 수 있고, 더 안전한 환경에서 활용 가능한 short-wavelength infrared (SWIR)에 대한 연구가 진행되고 있다.

- SWIR은 시각 안전 파장 대역으로, 다른 적외선 파장들과 차별화된 장점을 가지고 있다. 특히, NIR 영역과 비교했을 때 피부나 망막과 같은 안전한 조직에서 손상을 일으키지 않는다 [3]. 현재의 간헐적이고 순간적인 적외

✉ Gi-Hwan Kim; ghkim@gnu.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

선 스캐닝 대신, 보다 안전하면서도 지속적이고 항시적인 적외선 스캐닝이 필요한 시대를 대비하여 SWIR 영역의 연구가 강조되고 있다 [1,2].

- SWIR 영역은 전자기파 스펙트럼에서 1,000 nm에서 2,500 nm의 파장 범위에 해당하고 [그림 1(a)], 이는 가시광선과 열적 자외선 사이의 중간 파장에 해당한다. SWIR 영역은 높은 광학 투과력을 제공하여 대기 중의 수증기 및 기타 환경적 요인으로 인한 감쇠를 최소화한다. 이는 물체의 투과와 흡수 특성을 활용하여 기존 영역에서 얻기 어려웠던 정보를 획득할 수 있다. 기존의 가시광선 및 열적 자외선 스펙트럼에서는 감지하기 어려웠던 물질들, 특히 화합물의 특성을 SWIR이 효과적으로 드러내고 있다. 최근 몇 년 동안, SWIR 영역은 광학, 화학, 의료, 농업, 군사 등 다양한 분야에서 급속한 관심을 받고 있다. SWIR 영역의 지속적인 발전과 연구는 새로운 재료 및 기술의 개발을 촉진하고 있다.
- SWIR 영역은 다양한 응용 분야에서 활용되고 있으며, 그림 1(b)에서 확인할 수 있다. 먼저, 생물학적 응용 분야에서는 NIR 영역에서 나타나는 자체 방출과 다른 범위에서 특이적으로 흡수되는 특성을 활용하여 혈액, 조직, 세포 등을 감지할 수 있다 [4,10,11,24]. 이는 조기 진단 및 치료에 기여할 수 있다. SWIR 라이다(light detection and ranging; LiDAR) 기술은 3차원 공간 정보를 효과적으로 획득하는 데 중요한 역할을 하며, 자율주행 차량에서는 SWIR 라이다를 활용하여 가시광선에서 어려웠던 야간 운행 및 낮에 흐린 날씨에서의 고해상도 지형 및 대상 분석이 가능해졌다 [7]. 이것은 도로 상태, 장애물 감지, 차선 인식 등의 핵심 기능을 향

상시킨다. 또한, 농업 분야에서도 SWIR 영역이 효과적으로 활용된다 [5,6]. SWIR 스펙트럼은 토양 조건, 수분 함량, 영양 성분 등의 농산물 특성을 뚜렷하게 구분할 수 있어, 효과적인 농업 관리 및 생산성 향상에 도움을 준다. 특히, 농산물의 품질 및 출하 시점을 정확히 예측하는 데에도 활용되고 있다. 이러한 SWIR 영역의 응용 분야들은 기존 기술의 한계를 극복하며 다양한 실용적인 문제에 대한 해결방안을 제공함으로써, 현대 사회에서의 중요성이 점차 확대되고 있다.

- 과거에는 SWIR에서 작동하는 물질으로서 시아닌 염료(cyanine dyes), Pt 복합체, SWCNTs (single-walled carbon nanotubes) 등이 널리 사용되었다 [7-9]. 그러나 이러한 물질들은 낮은 양자 효율로 인해 실제 사용에 어려움을 겪었다. 이에 따라 나노 기술의 발전과 함께 InAs, InP, PbSe, PbS, HgTe, CuInS₂, CuInSe₂와 같은 다양한 반도체 물질을 기반으로 한 퀀텀닷 물질이 활발한 연구 대상이 되었다 [21,23]. 이러한 신소재들은 기존 연구 물질들에 비해 높은 광발광 효율을 나타내어 높은 활용성을 갖고 있다. 양자점 물질은 크기, 형태, 조성의 변화를 통해 물질이 작용하는 파장대를 조절할 수 있는 특성을 지니고 있다. 그러나 이러한 물질에 대한 연구는 Cd, Pb, Hg와 같은 중금속 함유로 인한 독성 및 환경오염의 문제로 인해 제약을 받았다. 이로 인해 중금속이 함유되지 않은 물질의 개발의 필요성이 제기되었다. 이 논문에서는 SWIR에서 작용하는 여러 물질 중 silver sulfide에 중점을 두고 있다. 이 연구에서는 SWIR 영역에서 주목받는 silver sulfide의 다양한 합성 방법에 대한 논의를 제시한다. 다양한 방법으로

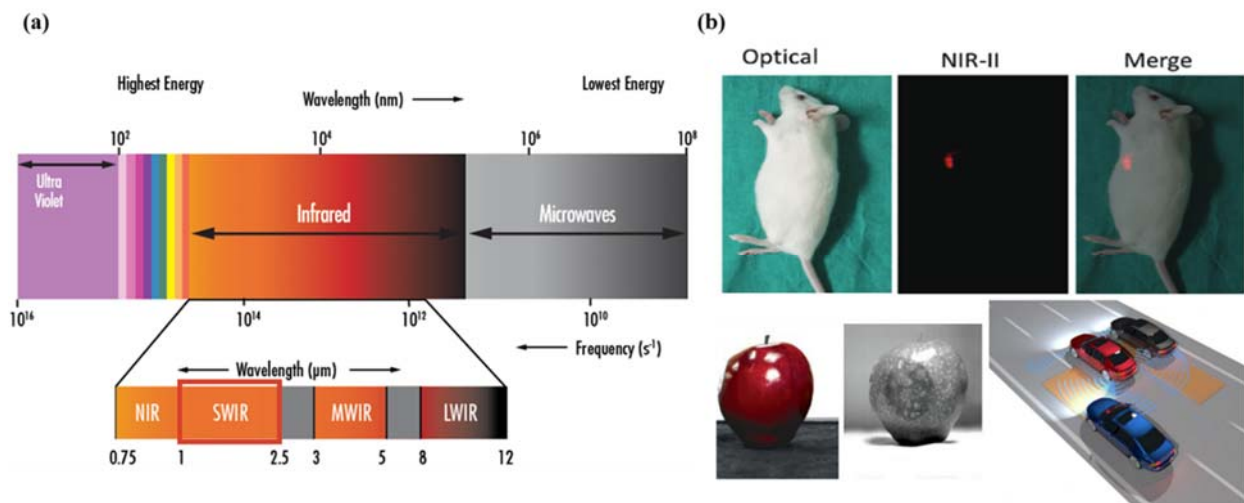


Fig. 1. (a) SWIR wavelength range and (b) utilization of SWIR region. [4,5,7].

silver sulfide의 크기와 특성을 조절하는 연구를 통해, silver sulfide의 광학적 특성을 향상시키고 응용 가능성을 확장하는 방법에 대한 통찰을 제공하고자 한다.

2. Ag₂S

- Silver sulfide는 silver chalcogenide의 한 종류로, 전기와 같은 에너지 자극에 의해 다양한 성질 변화가 나타나는 물질이다. 조성의 변화나 크기의 변화를 통해 밴드갭을 조절할 수 있어 광전자 소재로서의 활용이 가능하다. 또한, 다른 중금속이 사용되지 않아 인체에 큰 독성을 띠지 않으며, SWIR 영역에서의 발광을 하는 특성 때문에 생체 내 이미징과 같은 바이오 분야에서 주목을 받고 있다 [19,25]. 특히, silver sulfide는 약 1.0 eV의 밴드 갭과 상대적으로 큰 흡수 계수를 가지는 반도체 물질로, 나노 입자 크기를 줄일수록 고체물질 특히 반도체의 속성이 크게 변화한다 [22]. 이를 활용하기 위해서는 NIR 영역에서의 발광을 나타내는 나노 입자 형태의 Ag₂S 합성이 중요하다. 이러한 특성은 나노 입자의 크기와 구조에 대한 정확한 제어를 통해 응용 분야에서 새로운 가능성을 열어 놓고 있다.

2.1 Ag₂S nanocrystal의 특징

2.1.1 Ag₂S의 광학적 특징

- Ag₂S 나노 입자의 밴드갭은 나노 입자의 크기 조절을 통해 변화시킬 수 있으며, 이러한 변화는 그림 2에서 시각적으로 확인할 수 있다. Ag₂S 나노 입자의 크기 축소는 흡수 파장이 단축되는 효과를 나타내며, 이는 silver

sulfide 나노 입자의 광학적 특성을 민감하게 조절하는 주요한 요소로 작용한다 [12]. 나노 입자의 크기가 축소되어 nm 단위로 크기가 줄어들게 되면 전자의 에너지 레벨이 양자화되어 특정한 값을 가지게 된다. 이는 전자의 에너지가 연속적이 아닌 불연속적인 양자 상태로 제한된다는 특징을 나타내며, 양자 효과가 나타나면서 크기가 작아질수록 흡수가 점점 blue shift 한다. 또한, 밴드 갭의 경우 흡수 값의 변화에 의존적으로 크기가 축소될수록 밴드 갭이 증가하는 경향을 나타내고 있다 [26,27]. 이러한 결과들은 나노 입자의 크기가 광학적 특성에 미치는 영향을 제시하여, Ag₂S 나노 입자의 합성 및 활용에 중요한 요소로 작용한다.

2.1.2 Ag₂S의 온도에 따른 상변화

- 또한, Ag₂S는 온도에 민감하게 반응하여 상변화가 발생하며, 그림 3(a)에서 해당 상변화를 확인할 수 있다 [13]. 상변화를 통해 Ag₂S 결정의 구조가 변하며, 이러한 구조 변화는 광학적 특성에도 영향을 미친다. 이러한 특성 변화를 통해 다양한 응용 분야에서의 활용 가능성이 증가한다.
- Ag₂S는 450 K 이하에서는 반도체로 동작하며, 425 K 이상에서는 초이온 전도체로 동작한다. 이는 Ag₂S의 세 가지 다형성 변화를 통해 설명할 수 있다. 450 K 이하의 낮은 온도에서는 안정적인 반도체 상태인 monoclinic 구조의 α -Ag₂S (acanthite, P2₁/c)가 존재하며, 452~859 K의 온도 범위에서는 body-centered cubic (bcc) 격자를 가진 β -Ag₂S (argentite, /Im-3 m) 형태로 초이온 전도성을 나타낸다. 860 K 이상의 초고온에서는 face centered cubic (fcc) γ -Ag₂S (Fm-3 m) 형태가 안정하다. 온도가 증가

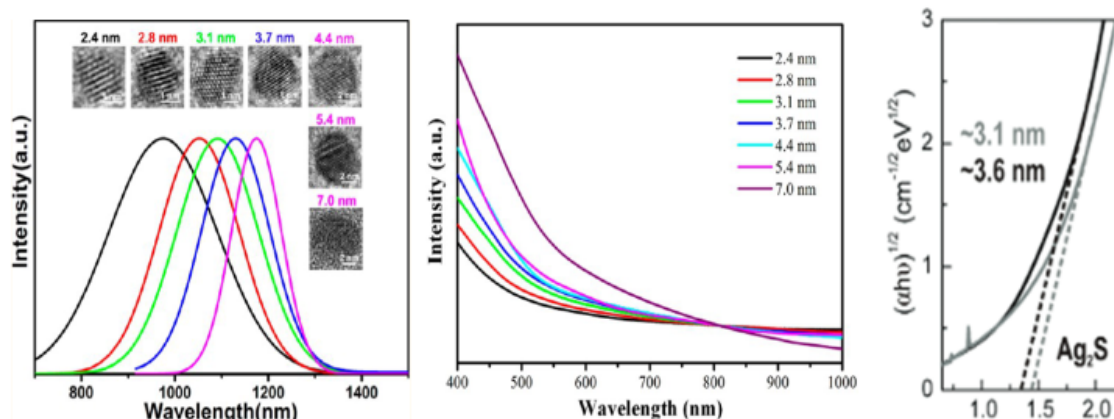


Fig. 2. Changes in optical properties of Ag₂S according to changes in crystal size [12,27].

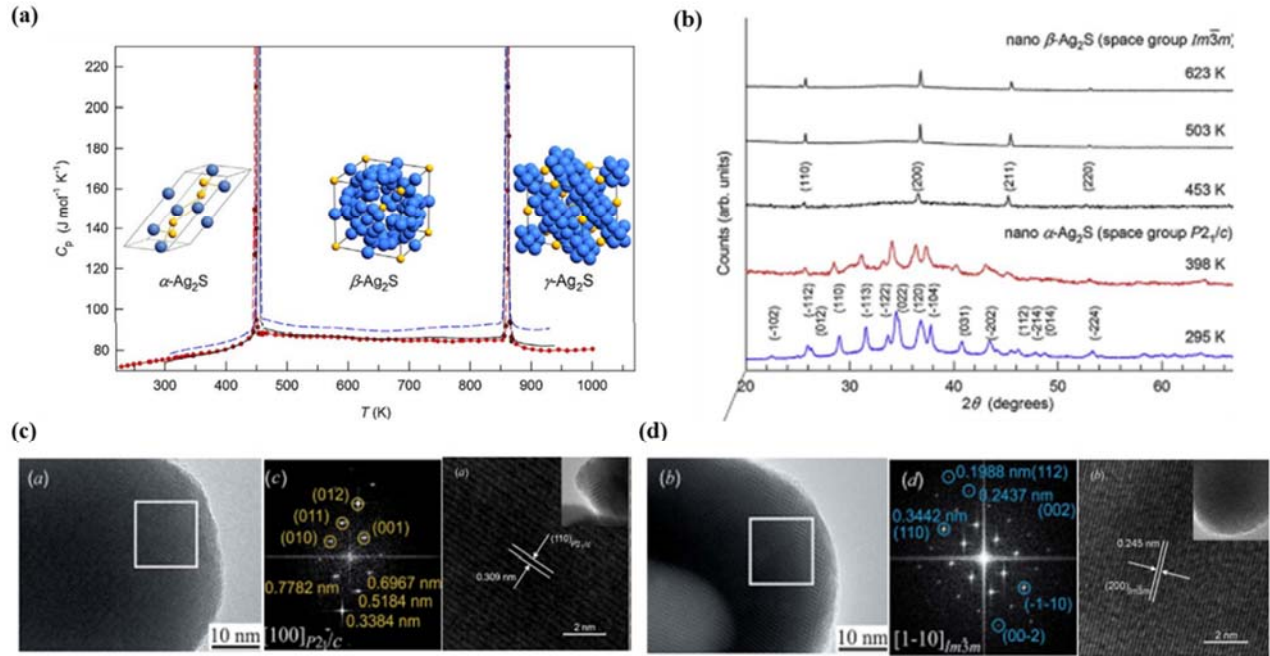


Fig. 3. (a) Change in crystal structure according to temperature [13], (b) XRD graph according to temperature change [14], (c) Ag₂S TEM image at room temperature, and (d) Ag₂S TEM image at a temperature above 450 K [15].

함에 따라 Ag₂S 나노 입자에서 상변화가 발생하고 결정 구조가 변하는 것을 XRD 그래프를 통해 확인할 수 있다 [그림 3(b)] [14].

- 실온과 가열상태의 TEM 이미지를 통해 Ag₂S 나노 입자의 결정 구조를 비교할 수 있다 [15]. HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy)과 fast Fourier transform (FFT)을 이용해 전자회절 패턴을 획득하여 비교할 수 있다. 그림 3(c)의 HRTEM에서 확인된 격자방향 (001), (010), (011) 및 (012)를 통해 monoclinic (space group P2₁/c)임을 확인할 수 있으며, FFT 분석을 통해서도 실온에서 monoclinic Ag₂S임을 확인할 수 있다. 전이 온도보다 높은 온도에서 가열한 후 측정하면 [그림 3(d)], HRTEM을 통해 0.344, 0.244 및 0.199 nm의 격자 간 거리를 확인할 수 있으며, 이는 격자방향 (110), (002) 및 (112)를 가진 cubic (space group Im $\bar{3}$ m) argentite (β -Ag₂S)임을 나타낸다. 이러한 결과는 FFT 분석을 통해서도 확인할 수 있다. 이러한 연구 결과들은 Ag₂S 나노 입자의 온도에 따른 전기적 특성 조절에 대한 중요한 정보를 제공하며, 이에 대한 응용 가능성에 대한 관심을 증폭시키고 있다.
- 나노 크리스탈의 크기를 조절하고 온도에 따른 상변화

는 광학적 특성의 혁신적인 기술을 제시한다. 특히 센서 기술에서는 환경 변화에 민감한 센서로 활용되며, 광통신 분야에서는 다양한 주파수 대역에서의 특성을 조절하여 효과적인 광신호 전송이 가능해진다. 이러한 특성 변화는 미래의 광학 및 나노 기술에서 새로운 가능성을 제시하고 있다.

2.2 Ag₂S의 합성 방법

2.2.1 One pot을 이용한 Ag₂S 합성 방법

- 본 연구에서는 Ag (DDTC)를 이용하여 Ag₂S 단결정을 합성하는 방법을 사용하였다 [그림 4(a)]. 합성된 물질은 oleic acid (OA)를 리간드로 사용하며, 무극성 유기 용매에 분산되어 있다 [16]. 그림 4(c)의 결과로부터 920 nm에서 인식 가능한 흡수 피크가 나타나는 것을 확인했다. 이는 합성된 물질이 장자 효과에 의해 영향을 받아 벌크 사이즈 밴드갭인 1.1 eV에 비해 blue shift 한 것으로 나타났다. 1,058 nm에서 날카로운 NIR 방출이 관찰되었으며, 이 영역에서의 방출을 위해서는 monoclinic한 형태의 Ag₂S를 가져야만 했다. 이를 XRD로 확인하여 격자 상수는 $a=4.226$ Å, $b=6.928$ Å, $c=7.858$ Å임을 알 수 있었다 [그림 3(b)]. TEM 이미지

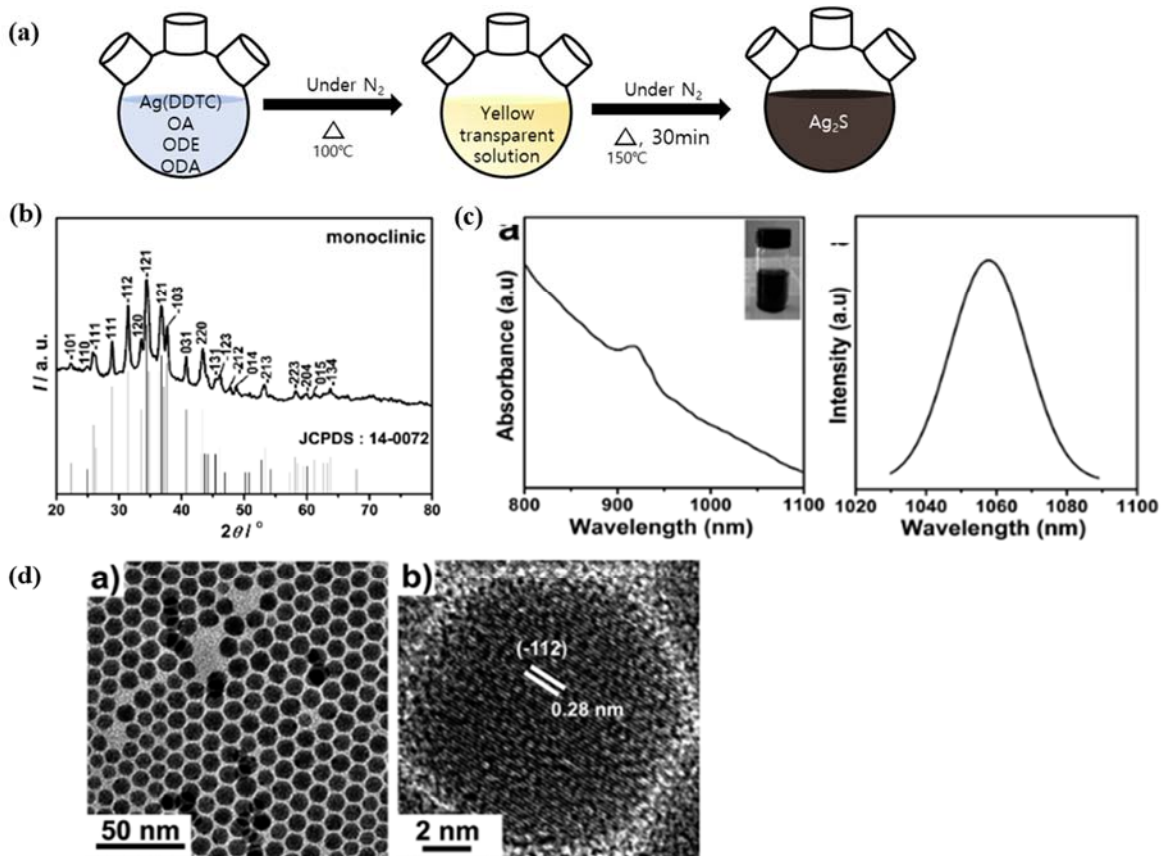


Fig. 4. (a) Synthesis method for Ag₂S nanocrystals using Ag (DDTC) as a single precursor, (b) XRD patterns of synthesized Ag₂S nanocrystals, (c) NIR absorption and photoluminescence (PL) spectra of synthesized Ag₂S nanocrystals, and (d) TEM and HRTEM images of Ag₂S [16].

[그림 4(d)]를 통해 만들어진 양자점의 크기가 10.2 ± 0.4 nm이며, HRTEM에서 격자 사이 거리가 0.28 nm 인 것을 확인하여 결정이 (-112) 방향인 것을 확인할 수 있었다. SWIR 영역에서의 발광 실험에서는 785 nm 레이저 자극 시 1,058 nm에서 발광하며 21 nm의 좁은 반치폭을 나타냈다. 유기상 합성 방법에서는 고온에서 Ag₂S의 빠른 핵생장이 일어남에 따라 표면의 리간드가 핵의 성장 속도를 조절하고 원하는 크기의 나노 입자를 형성함으로써 표면 결함을 효과적으로 제거할 수 있다.

2.2.2 두 단계를 통해서 크기 조절하는 Ag₂S 합성 방법

- 본 연구에서는 낮은 독성을 가지면서 1.9~1.1 eV의 벌크 밴드갭을 갖는 α -Ag₂S 나노 스케일 쿼텀닷에 대한 합성 방법을 소개한다 [17]. 이 합성 방법은 두 단계로 이루어져 있어 나노 입자의 크기를 조절할 수 있다. 크기 조절을 통해 발광 범위를 690~1,227 nm로 조절할 수 있다.
- 먼저, 작은 크기의 Ag₂S 쿼텀닷은 silver acetate 용액

에 hexamethyldisilathiane [(TMS)₃S]을 넣어 합성되고, 그 후 Ag(OA) 용액과 S powder를 추가하여 큰 크기의 입자를 형성한다 [그림 5(a)]. 첫 번째 단계에서 합성된 작은 입자는 크기가 1.5 ± 0.4 nm이며, TEM 이미지를 통해 단분산된 형태임을 확인할 수 있다 [그림 5(d)]. HRTEM을 통해 격자 간 거리가 0.238 nm이고, 이를 통해 격자 index가 (-103)임을 확인할 수 있다. 이것은 이 물질이 monoclinic α -Ag₂S임을 증명한다. 그림 5(c)에서 흡수의 첫 번째 피크는 655 nm에서 나타나며, 이를 기반으로 계산한 밴드갭은 벌크 Ag₂S의 밴드갭보다 blue shift한 것을 확인할 수 있다. PL발광은 813 nm에서 발생한다.

- 두 번째 과정에서는 입자가 4.6 ± 0.4 nm 크기로 성장한다. 첫 번째 단계에서 핵이 생성된 이후의 모노머가 나노 입자의 성장에 영향을 미치는데, (TMS)₃S는 반응성이 높아 주입 후에 빠르게 합성이 진행되어 더 큰 크기의 입자 성장에는 사용되기 어렵다. 따라서 다른 전구체를 이용해 입자를 성장시키는 것이 두 번째 단계이

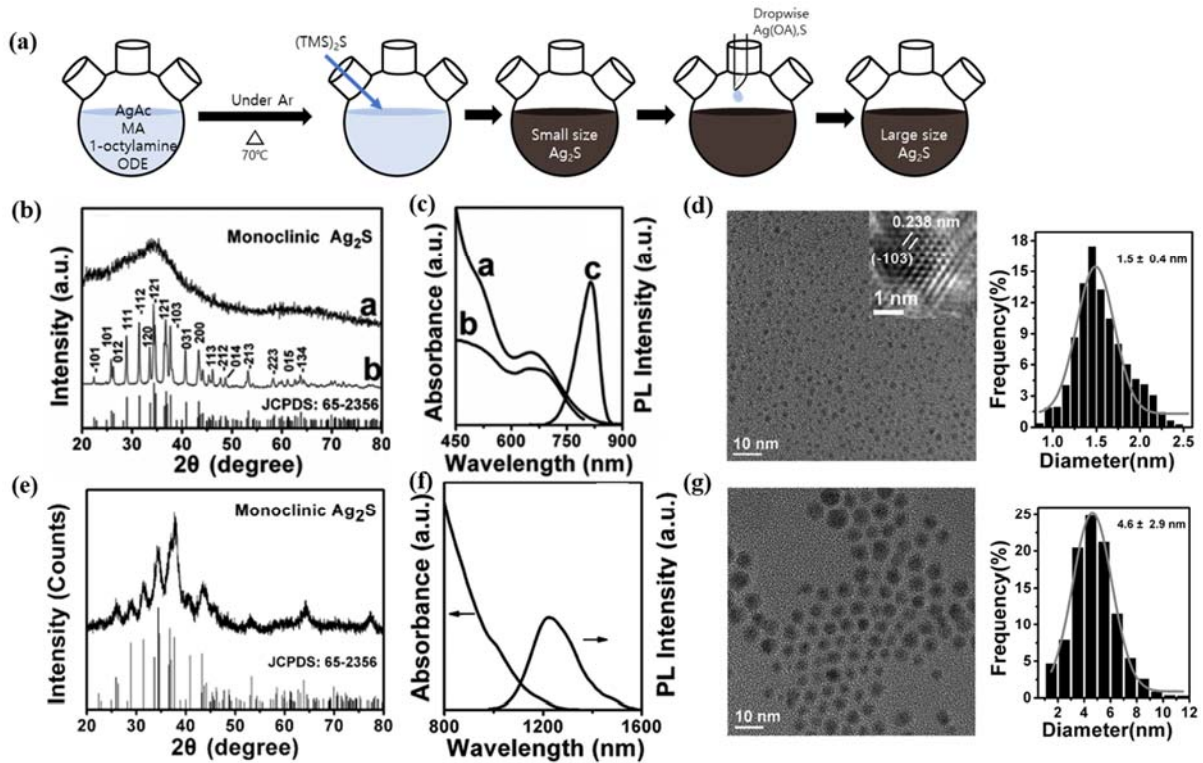


Fig. 5. (a) Two-step synthesis method for Ag₂S nanocrystals, (b) XRD pattern of small-sized Ag₂S particles synthesized in the first step, (c) absorbance and photoluminescence graph, (d) TEM image and size distribution histograms of small-sized Ag₂S particles synthesized in the first step, (e) XRD pattern of large-sized Ag₂S particles synthesized in the second step, (f) absorbance and photoluminescence graph, and (g) TEM image and size distribution histograms of large-sized Ag₂S particles synthesized in the second step [17].

다. 안정적인 물질 합성을 위해 반응성이 낮은 S powder를 사용하여 합성을 실온에서 진행했다. 크기를 키워 820 nm 이상의 발광을 갖는 나노 입자를 합성할 수 있었고, 1,010 nm에서 흡수가 나타난다 [그림 5(f), (g)]. 성장 시간이 늘어날수록 PL방출이 뚜렷하게 적색으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 두 단계를 이용하여 안정적으로 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

2.2.3 시간에 따라 크기를 조절하는 Ag₂S 합성 방법

- 마지막으로 제시되는 합성 방법은 물에 분산 가능한 Ag₂S를 형성하는 방법으로, 이 과정에서 silver nitrate를 은 전구체로 활용하며 3-mercaptopropionic (MPA)를 황 전구체 및 리간드 물질로 사용한다 [18] [그림 6(a)]. MPA는 말단기가 -COOH이기 때문에 물에 잘 분산되는 특성을 가진다. 크기 조절은 은 전구체의 양과 성장 시간을 변화시키는 방법으로 이루어졌다. TEM 이미지를 통해 합성 시간에 따라 1.5 ± 1.1 nm와 6.3 ± 1.7 nm의 크기가 나타난다 [그림 6(d), (e)].

HRTEM 이미지에서는 격자 간 거리가 0.231 nm인 것을 확인할 수 있으며, 이는 (-122) index가 있는 monoclinic α-Ag₂S임을 증명한다. XRD 패턴도 monoclinic α-Ag₂S와 일치한다 [그림 6(b)]. 크기 조절을 통해 양자 효과가 작용하면서 광학적 특성이 변화했다. 특히 PL발광은 353~1,010 nm 범위에서 조절이 가능했다 [그림 6(c)]. 성장 시간이 길어질수록 입자의 크기가 커지며, 이로 인해 장파장으로의 이동이 나타났다. 또한 흡수 그래프에서 볼 수 있듯이 초기 반응물의 농도가 높을 때 나노 크리스탈의 성장 초기 단계에서 짧은 파장에서 흡수가 나타났다. 이 값은 일반적으로 알려진 Ag₂S 나노 입자의 값보다 현저히 낮은 것으로 나타났다.

3. 결론

- 이 연구는 silver sulfide 나노 구조의 합성과 광학적 특성을 탐구하여, SWIR 영역에서의 응용에 중점을 뒀다. SWIR는 광학적 투명성이 향상되고 NIR 파장과 비교하

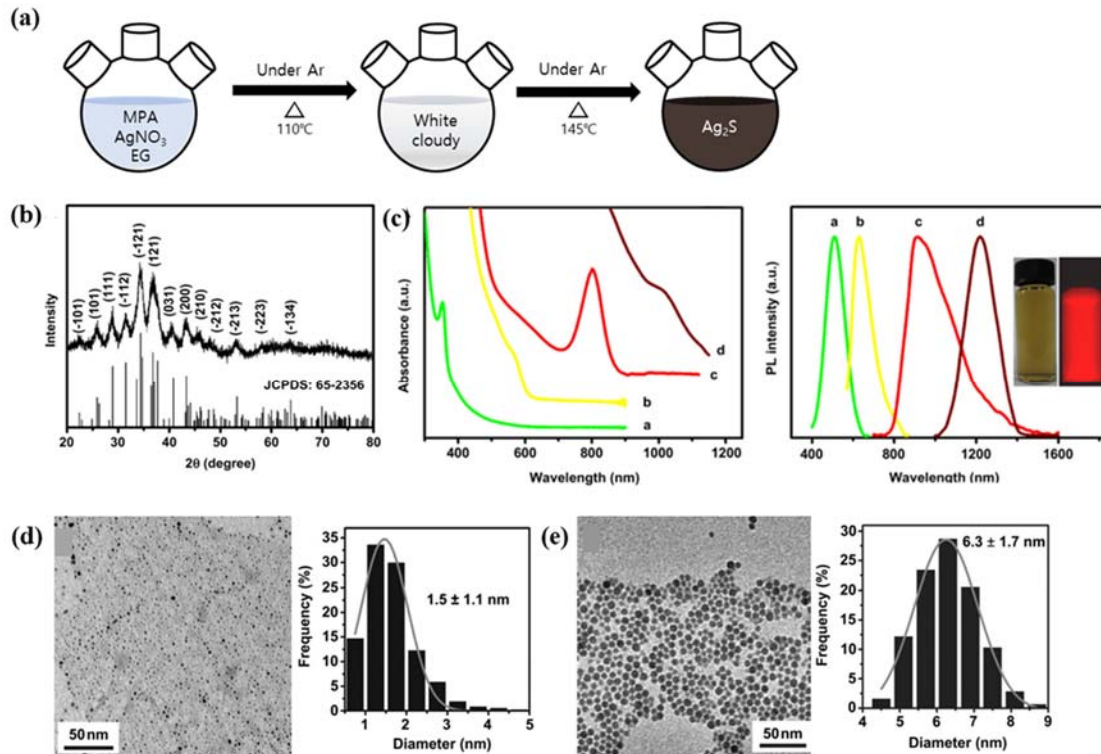


Fig. 6. (a) Synthesis method for dispersible Ag₂S nanocrystals in water, (b) XRD pattern of Ag₂S nanocrystals grown for 30 minutes, (c) Absorption and photoluminescence spectra [AgNO₃ 60 mM, growth time: 90s (curve 'a'); AgNO₃ 5 mM, growth times: 5 min (curve 'b'), 15 min (curve 'c'), 60 min (curve 'd')], (d) TEM image and size distribution histograms of Ag₂S nanocrystals grown for 5 minutes, and (e) TEM image and size distribution histograms of Ag₂S nanocrystals grown for 30 minutes [18].

여 생체 조직에 미치는 손상이 감소하는 등의 이점을 제공하며, 이는 생물학, 라이다기술, 농업 등 다양한 분야에서 활용되고 있다.

- SWIR에서의 연구의 중요성을 강조하며, 실버 황화물 나노 구조의 세 가지 합성 방법을 소개한다. 첫 번째 방법은 (C₂H₅)₂NCS₂Ag를 사용한 원 포트 합성으로, 광학적 특성이 향상된 단일 분산 나노 입자를 얻을 수 있다. 두 번째 방법은 크기를 제어하기 위한 이중 단계 과정을 이용하여, SWIR 영역에서 조절 가능한 발광을 갖는 양자점을 형성한다. 세 번째 방법은 시간에 따라 크기를 조절하여 물에 분산 가능한 실버 황화물을 생성하는데, 이를 통해 나노 입자의 크기와 광학적 특성을 다양화할 수 있음을 보여준다.
- 요약하면, 이 연구는 실버 황화물 나노 구조의 합성과 광학적 특성에 대한 소중한 통찰을 제공하며, SWIR 기술의 지속적인 발전에 기여하는 가능성이 있다. Ag₂S 양자점의 크기를 조절하는 능력은 감지, 이미징 및 기타 신진 분야에서 맞춤형 솔루션의 가능성을 열어 놓으며, SWIR 기술의 지속적인 발전에 기여할 것으로 기대된다.

ORCID

Gi-Hwan Kim

<https://orcid.org/0000-0001-7115-2552>

REFERENCES

- [1] M. P. Hansen and D. S. Malchow, *Proc. SPIE Defense and Security Symposium* (SPIE, Orlando, USA, 2008) p. 94. doi: <https://doi.org/10.1117/12.777776>
- [2] Y. Ni, C. Bouvier, B. Arion, and V. Noguier, *Proc. SPIE Commercial + Scientific Sensing and Imaging* (SPIE, Baltimore, USA, 2016). p. 253. doi: <https://doi.org/10.1117/12.2224079>
- [3] K. Chrzanowski, *Opto-Electron. Rev.*, **21**, 153 (2013). doi: <https://doi.org/10.2478/s11772-013-0089-3>
- [4] S. Mateos, J. Lifante, C. Li, E. C. Ximendes, T. Muñoz-Ortiz, J. Yao, M. de la Fuente-Fernández, Á.L.G. Villalón, M. Granado, I. Z. Gutierrez, J. Rubio-Retama, D. Jaque, D. H. Orgies, and N. Fernández, *Small*, **16**, 1907171 (2020). doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201907171>
- [5] J. Xing, C. Bravo, P. T. Jancsó, H. Ramon, and J. De Baerdemaeker, *Biosyst. Eng.*, **90**, 27 (2005).

- doi: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.08.002>
- [6] S. Fan, C. Li, W. Huang, and L. Chen, *Postharvest Biol. Technol.*, **134**, 55 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2017.08.012>
- [7] P. Köhler, C. Connette, and A. Verl, *Proc. 2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation* (IEEE, Karlsruhe, Germany, 2013) p. 2900.
doi: <https://doi.org/10.1109/ICRA.2013.6630979>
- [8] M. Casalbón, F. De Matteis, P. Proposito, A. Quatela, and F. Sarcinelli, *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 372 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00608-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00608-0)
- [9] D. R. Klaus, M. Keene, S. Silchenko, M. Berezin, and N. Gerasimchuk, *Inorg. Chem.*, **54**, 1890 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1021/ic502805h>
- [10] A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 710 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.326>
- [11] P. Zhao, Q. Xu, J. Tao, Z. Jin, Y. Pan, C. Yu, and Z. Yu, *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.*, **10**, e1483 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/wnan.1483>
- [12] Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, X. Chen, and Q. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4918 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp501266d>
- [13] A. I. Gusev and S. I. Sadovnikov, *Thermochim. Acta*, **660**, 1 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.013>
- [14] S. I. Sadovnikov and E. Y. Gerasimov, *Nanoscale Adv.*, **1**, 1581 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/C8NA00347E>
- [15] S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 20495 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1039/C5CP02499D>
- [16] Y. Du, B. Xu, T. Fu, M. Cai, F. Li, Y. Zhang, and Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1470 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja909490r>
- [17] P. Jiang, Z. Q. Tian, C. N. Zhu, Z. L. Zhang, and D. W. Pang, *Chem. Mater.*, **24**, 3 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/cm202543m>
- [18] P. Jiang, C. N. Zhu, Z. L. Zhang, Z. Q. Tian, and D. W. Pang, *Biomaterials*, **33**, 5130 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.03.059>
- [19] R. Gui, H. Jin, Z. Wang, and L. Tan, *Coord. Chem. Rev.*, **296**, 91 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.023>
- [20] S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17676 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
- [21] J. Gao, K. Chen, R. Xie, J. Xie, Y. Yan, Z. Cheng, X. Peng, and X. Chen, *Bioconjugate Chem.*, **21**, 604 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1021/bc900323v>
- [22] B. Nowack, *Science*, **330**, 1054 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1126/science.1198074>
- [23] N. Chen, Y. He, Y. Su, X. Li, Q. Huang, H. Wang, X. Zhang, R. Tai, and C. Fan, *Biomaterials*, **33**, 1238 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.070>
- [24] P. Zrazhevskiy, M. Sena, and X. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4326 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1039/B915139G>
- [25] Y. Zhang, G. Hong, Y. Zhang, G. Chen, F. Li, H. Dai, and Q. Wang, *ACS Nano*, **6**, 3695 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/nn301218z>
- [26] H. Y. Yang, Y. W. Zhao, Z. Y. Zhang, H. M. Xiong, and S. N. Yu, *Nanotechnology*, **24**, 055706 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055706>
- [27] M. Yarema, S. Pichler, M. Sytnyk, R. Seyrkammer, R. T. Lechner, G. Fritz-Popovski, D. Jarzab, K. Szendrei, R. Resel, O. Korovyanko, M. A. Loi, O. Paris, G. Hesser, and W. Heiss, *ACS Nano*, **5**, 3758 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1021/nn2001118>