



Synthese aufwärtskonvertierender 10 nm großer β -NaYF₄:Yb,Er/ NaYF₄-Kern/Schale-Nanokristalle mit 5 nm großen Partikelkernen

Thorben Rinkel, Athira Naduviledathu Raj, Simon Dühnen und Markus Haase*

Abstract: Wir stellen eine neue Methode zur Herstellung sehr kleiner aufwärtskonvertierender Kern/Schale-Nanokristalle vor, die ohne zusätzliche Kodotierung der Kernpartikel auskommt und Partikel im Gramm-Maßstab liefert. Durch die Reaktion von Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid werden zunächst ca. 5 nm große β -NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel gebildet, wobei ein hohes Verhältnis von Natrium- zu Seltenerdionen die Nukleation einer großen Anzahl von Keimen der β -Phase begünstigt. Anschließend wird eine ca. 2 nm dicke Schale aus β -NaYF₄ aufgewachsen, wobei 3–4 nm große α -NaYF₄-Partikel als Vorläuferpartikel für das Schalenmaterial dienen. Im Gegensatz zu den Kernpartikeln werden diese Partikel der α -Phase jedoch mit einem geringen Verhältnis von Natrium- zu Seltenerdionen hergestellt, welches die unerwünschte Nukleation von β -NaYF₄-Partikeln während des Schalenwachstums wirksam unterdrückt.

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl von Veröffentlichungen erschienen, in denen die Synthese und potentielle Anwendungen von aufwärtskonvertierenden Nanokristallen in der biologischen Markierung, Detektion und Bildgebung,^[1–3] der photodynamischen Therapie^[3] sowie für Solarzellen,^[1,4,11] 3D-Bildschirme,^[1] optische Speicherung,^[1,5] Lasertechnologie^[6] und Sicherheitsmerkmale^[1,7] beschrieben wurden. Die umfangreiche Literatur über die Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von NaREF₄-Nanokristallen (RE = Seltene Erden) ist darüber hinaus bereits in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst worden.^[1,2c,3b,c,4b,8]

In Lösungsmitteln dispergierbare NaREF₄-Nanokristalle mit kontrollierter Größe, Form und definierten Oberflächenliganden können mit verschiedenen Synthesemethoden hergestellt werden, z.B. mittels thermischer Zersetzung geeigneter Vorstufen,^[9] Kopräzipitation^[4a,10,11] oder solvothermalen Verfahren.^[2b,12] Für die Markierung und bildgebende Anwendungen im biologischen Bereich werden dabei Nanokristalle mit geringen Größen bevorzugt.^[13] NaREF₄-Nanokristalle mit mittleren Durchmessern von ungefähr 5 nm und engen Teilchengrößenverteilungen können für alle Seltenerdionen durch Erhitzen von Natriumoleat, Seltenerdoleat und einer Fluoridquelle wie NH₄F in ölsäurehaltigen Lösungsmitteln bei 200–290 °C erhalten werden. Diese Reaktion ergibt jedoch nur für Seltenerdionen der Gruppe I (RE = La, Ce, Nd, Pr)^[14] und der Gruppe II (RE = Sm, Eu, Gd, Tb)^[15]

kleine Partikel der bevorzugten hexagonalen β -Phase, während bei Elementen der Gruppe III (RE = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) normalerweise kleine Partikel der kubischen α -Phase gebildet werden. Im letzten Fall können Partikel der β -Phase durch die Erhöhung der Temperatur auf 300–320 °C (in ölsäurehaltigem Lösungsmittel) erhalten werden, der Durchmesser der dabei entstehenden Partikel ist in der Regel aber weit größer als 5 nm. Einige Arbeitsgruppen haben deshalb eine zusätzliche Kodotierung mit Elementen der Gruppe II, wie z.B. Gadolinium, eingesetzt, um die Größe aufwärtskonvertierender β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel zu verringern.^[16] Dagegen wurden bis jetzt erst zwei Vorschriften für nahezu monodisperse 5 nm große β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel beschrieben, die ohne solche zusätzlichen Dotierungen auskommen.^[11] In einer der beiden Methoden wird das Verhältnis von Natrium zu Yttrium variiert, um die Keimbildung von Partikeln der β -Phase zu beeinflussen.^[11b] Wird nämlich ein niedriges Verhältnis von Natriumoleat zu Yttriumoleat bei der Synthese kleiner Partikel der α -Phase verwendet, führt das Erhitzen dieser Partikel auf höhere Temperaturen zu großen Partikeln der β -Phase. Die Größe der Partikel zeigt, dass nur eine relativ kleine Anzahl von Keimen der β -Phase entstanden sein kann. Ein hohes Na/Y-Verhältnis führt dagegen zu einer großen Anzahl an Keimen der β -Phase, sodass sehr kleine β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel mit Durchmessern von nur noch 5 nm zugänglich werden. Nanokristalle in diesem Größenbereich zeigen nur dann hohe Lumineszenzquantenausbeute, wenn durch eine Schale oder eine Oberflächenschicht aus einem geeigneten Material die Lumineszenzlöschung an der Partikeloberfläche reduziert wird. Im Falle der aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel ist undotiertes NaYF₄ das Standardschalenmaterial, auch wenn mittlerweile auch andere NaREF₄-Materialien in Betracht gezogen werden.^[9f,10a] Die Abscheidung einer NaREF₄-Schale aus einem Seltenerdelement der Gruppe III wie Yttrium ist jedoch schwierig, weil dabei Partikel der α -Phase des Schalenmaterials als erstes Produkt entstehen. Ein Schalenwachstum ist demnach nur bei Temperaturen möglich, bei denen die zunächst gebildeten Partikel der α -Phase wieder aufgelöst werden. Das dabei freigesetzte Material muss dann mit der Oberfläche der Kernpartikel reagieren, d.h. die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, dass die Nukleation neuer Partikel der β -Phase des reinen Schalenmaterials verhindert wird. In dieser Arbeit ist dies durch die Verwendung unterschiedlicher Verhältnisse von Natriumoleat zu Yttriumoleat in der Synthese des Kern- und des Schalenmaterials erreicht worden. Die β -NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel werden mit einem hohen Verhältnis von Natrium- zu Seltenerdion hergestellt, sodass eine große Anzahl von sehr kleinen aufwärtskonvertierenden Partikeln der β -

[*] T. Rinkel, A. N. Raj, S. Dühnen, Prof. Dr. M. Haase
Institut für Chemie neuer Materialien, Universität Osnabrück
Barbarastraße 7, 49076 Osnabrück (Deutschland)
E-Mail: markus.haase@uni-osnabrueck.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508838> zu finden.

Phase entsteht, die eine Größe von nur ca. 5 nm besitzen. Die kleinen α -NaYF₄-Partikel jedoch, die die Vorstufe für die β -NaYF₄-Schale bilden, werden mit einem geringen Na/Y-Verhältnis hergestellt, um die Nukleation von neuen Partikeln der β -Phase zu verhindern. Da die Methode weder ein Zutropfen noch eine schnelle Vermischung von Komponenten bei hohen Temperaturen beinhaltet, können Gramm-Mengen an aufwärtskonvertierenden 10 nm großen Kern/Schale-Partikeln mit Kerngrößen von nur ca. 5 nm hergestellt werden.

Zur Synthese der β -NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel werden Natriumoleat, Seltenerdoleat und NH₄F in einem molaren Verhältnis von 8:1:11 in Ölsäure/Octadecen bei 300°C erhitzt. Röntgendiffraktogramme von bei unterschiedlichen Zeiten gezogenen Proben zeigen, dass 3–4 nm große Partikel der kubischen α -Phase dabei als Zwischenprodukt gebildet werden (Abbildung 1). Im Gegensatz zu unserer vorher ver-

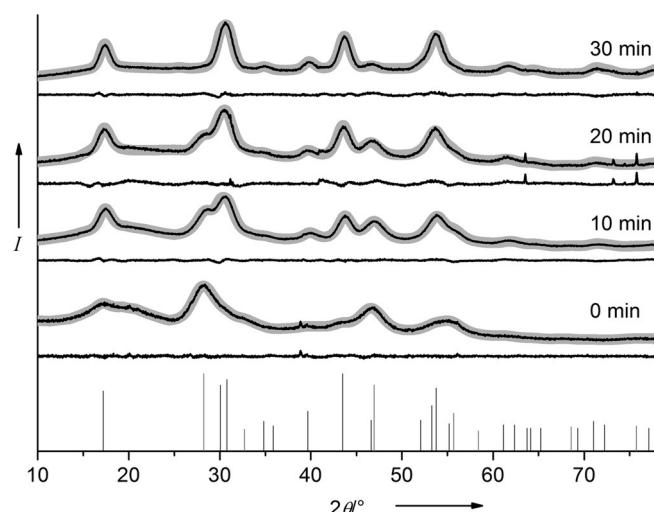


Abbildung 1. Bildung von ca. 5 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln in Ölsäure/Octadecen bei 300°C durch die Reaktion von Natriumoleat, Seltenerdoleat und NH₄F im molaren Verhältnis 8:1:11. Das Diagramm zeigt Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) von Proben, die bei 300°C zu unterschiedlichen Zeitpunkten gezogen wurden. Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme sind als durchgezogene Linie dargestellt. Als erstes Produkt werden intermediately kleine NaYF₄:Yb,Er-Partikel der kubischen α -Phase gebildet. Die vertikalen Linien entsprechen den Referenzdaten von NaYF₄ (grau: kubische α -Phase, PDF-Nr. 01-077-2042; schwarz: hexagonale β -Phase, PDF-Nr. 00-016-0334).

öffentlichten Methode wurden diese NaYF₄:Yb,Er-Partikel der kubischen α -Phase jedoch nicht isoliert und in frischem Lösungsmittel redispergiert, sondern direkt in Partikel der β -Phase umgewandelt. Dennoch ergeben beide Verfahren β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel der gleichen geringen Größen von ca. 5 nm, und in beiden Fällen ist die Umwandlung zur β -Phase innerhalb von 40 Minuten abgeschlossen (Abbildung 1). Wird das Erhitzen direkt nach der vollständigen Umwandlung abgebrochen, behalten die ca. 5 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel, wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 2a zeigen (HRTEM-Aufnahmen in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen (SI)), ihre enge Teilchengrößenverteilung. Die geringe Größe der Partikel zeigt, dass eine große Anzahl an Keimen der β -Phase während der Reaktion gebildet wird.

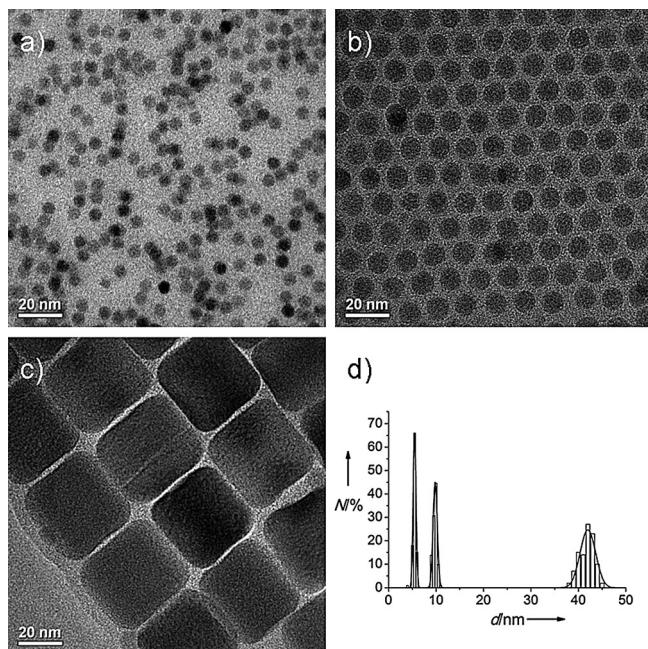


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von a) ca. 5 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikeln, b) 10 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er/β-NaYF₄-Kern/Schale-Partikeln, hergestellt aus den 5 nm großen Kernpartikeln, sowie von c) 42 nm großen β -NaYF₄-Partikeln. Letztere entstehen, wenn die als Vorstufe für die Schale eingesetzten α -NaYF₄-Partikel in Abwesenheit von Kernpartikeln erhitzt werden. d) Histogramme der Teilchengrößeverteilungen von (a), (b) und (c) zeigen Standardabweichungen ($\sigma / \langle d \rangle$) von 5.5%, 4.5% bzw. 3.9%.

Eine ganz andere Wachstumsdynamik zeigen dagegen 3–4 nm große Partikel der α -Phase, die mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5 (Natriumoleat:Seltenerdoleat:NH₄F) hergestellt wurden. Werden diese Partikel in frischem Lösungsmittelredispergiert und auf 300°C erhitzt, ist ebenfalls eine vollständige Umwandlung zu β -NaYF₄-Partikeln zu beobachten, die finale Größe dieser Partikel liegt jedoch bei 42 nm, statt ca. 5 nm (Abbildung 2c). Diese deutliche Zunahme der Partikelgröße bestätigt unsere frühere Untersuchung, die zeigte, dass eine deutlich geringere Anzahl von Keimen der β -Phase gebildet wird, wenn die aus der α -Phase bestehenden Vorläuferpartikel mit einem geringen Verhältnis von Natrium zu Seltenerdmetall hergestellt wurden.^[11b,17] Außerdem ist die Umwandlung zur β -Phase in diesem Fall deutlich langsamer. Letzteres ist aus Abbildung 3 ersichtlich, die den verbliebenen Anteil der α -Phase nach unterschiedlichen Zeiten des Erhitzens bei 300°C zeigt (schwarze Vierecke). Die in der Abbildung angegebenen Molenbrüche der α -Phase wurden bestimmt, indem Proben aus der Reaktionslösung entnommen, die Nanokristalle gefällt und eine Rietveld-Anpassung der XRD-Daten der erhaltenen Pulver durchgeführt wurde (siehe Abbildungen S2–S4 (SI)). Zum Vergleich beinhaltet Abbildung 3 auch die Umwandlungskurve von redispergierten Partikeln der α -Phase, welche mit einem molaren Verhältnis von 8:1:11 hergestellt wurden (schwarze Punkte). Die Abbildung zeigt, dass die Umwandlung dieser Partikel zur β -Phase bereits zu einer Zeit abgeschlossen ist, bei der die Umwandlung von Partikeln der α -Phase, die mit einem mo-

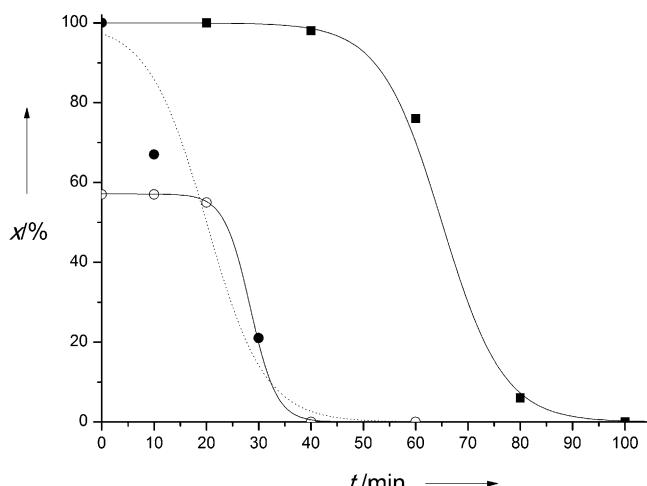


Abbildung 3. Bildung von Partikeln der β-Phase aus Partikeln der α-Phase durch Erhitzen in Ölsäure/Octadecen. Die Datenpunkte zeigen den aus den Rietveld-Anpassungen bestimmten Molenbruch der α-Phase zu unterschiedlichen Zeiten des Erhitzens bei 300°C. (●) Schnelle Umwandlung von redispergierten α-NaYF₄:Yb,Er-Partikeln, hergestellt aus Natriumoleat, Selteneroleat und NH₄F im molaren Verhältnis 8:1:11. (■) Verzögerte Umwandlung von α-NaYF₄-Partikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5. (○) Schnelle Umwandlung von α-NaYF₄-Partikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5, wenn die Partikel in Anwesenheit der 5 nm großen β-NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel erhitzt werden. Diese Reaktion ergibt die Kern/Schale-Partikel.

laren Verhältnis von 2:1:5 hergestellt wurden, noch nicht einmal begonnen hat (schwarze Vierecke).

Die Kernidee dieser Arbeit ist nun, Partikel der α-Phase, die mit einem Verhältnis von 2:1:5 hergestellt wurden, als Vorläuferpartikel für die Schale zu verwenden, denn diese bilden erst nach langem Erhitzen unerwünschte β-Partikel aus reinem Schalenmaterial. Um Kern/Schale-Partikel zu erhalten, werden folglich 3–4 nm große α-NaYF₄-Partikel mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5 synthetisiert, dann zusammen mit 5 nm großen β-NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikeln in neuem Lösungsmittel redispergiert und die so erhaltene kolloidale Mischung anschließend auf 300°C erhitzt. Abbildung 3 zeigt, dass in Gegenwart der 5 nm großen β-NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel der Molenbruch der α-Phase deutlich schneller abnimmt als in deren Abwesenheit. Die schnellere Umwandlung zur β-Phase deutet abermals darauf hin, dass die Kernpartikel der β-Phase als Keime fungieren und das freigesetzte Material der sich auflösenden α-NaYF₄-Partikel anlagern.^[18] Dieses wird auch durch die erhaltene finale Partikelgröße bestätigt. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass das α-NaYF₄-Material in Gegenwart der 5 nm großen β-NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel (Abbildung 2a) Nanokristalle mit einer mittleren Größe von etwa 10 nm statt 42 nm bildet (Abbildung 2b,c). Da das β-NaYF₄:Yb,Er-Kernmaterial und das α-NaYF₄-Schalenmaterial in einem molaren Verhältnis von 1:3.5 eingesetzt wurden, sollte das Volumen eines jedes Kernpartikels durch das Aufwachsen der Schale um einen Faktor von 4.5 steigen. Damit sollte sich der Partikeldurchmesser um die Kubikwurzel dieses Faktors, d.h. um $4.5^{1/3} = 1.65$, erhöhen. Wie den Histogrammen der Teilchengrößen-

verteilung in Abbildung 2d zu entnehmen ist, beträgt der mittlere Durchmesser $\langle d \rangle$ und dessen Standardabweichung ($\sigma/\langle d \rangle$) für die Kernpartikel $5.5 \text{ nm} \pm 5.5\%$, während die Kern/Schale-Partikel und die in Abwesenheit von Kernpartikeln erhaltenen β-NaYF₄-Partikel Werte von $9.8 \text{ nm} \pm 4.5\%$ bzw. $42 \text{ nm} \pm 3.9\%$ aufweisen. Rein rechnerisch sollte die NaYF₄-Schale die Größe der NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel von 5.5 nm auf $5.5 \times 1.65 \text{ nm} = 9.1 \text{ nm}$ erhöhen, in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 9.8 nm. Weiterhin zeigen die Histogramme und die TEM-Aufnahmen für alle drei Fälle eine enge Partikelgrößenverteilung, im Einklang mit der Theorie.^[18] Eine schematische Darstellung der Bildung der Kern/Schale-Partikel (Abbildung S5) sowie weitere für die Histogramme verwendete TEM-Übersichtsaufnahmen (Abbildung S6) sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Nach Anregung bei 978 nm zeigen die Yb,Er-dotierten Proben die für die Aufwärtskonversion charakteristische Emission im grünen und roten Spektralbereich, die auf einem Zweiphotonenprozess beruht. Außerdem erhält man eine schwache Emission im blauen Bereich, welche durch einen entsprechenden Dreiphotonenprozess hervorgerufen wird (Abbildung S7 (SI)). In Abbildung 4 werden die Intensitäten

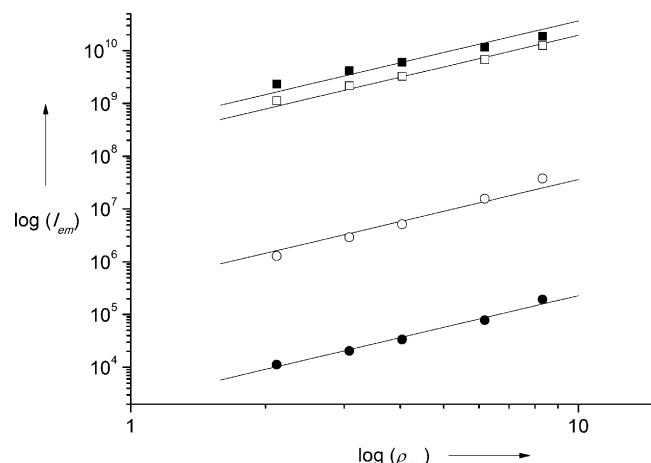


Abbildung 4. Lumineszenzintensität der Aufwärtskonversion (grüne und rote Emission) von verschiedenen Pulverproben. Doppelt logarithmische Auftragung der Emissionsintensität gegen die Anregungsdichte ($\lambda_{exc} = 978 \text{ nm}$) für: (■) makrokristallinen β-NaYF₄:Yb,Er-Leuchtstoff, (□) makrokristallinen β-NaYF₄:Yb,Er-Leuchtstoff, verdünnt mit der 3.5-fachen Menge an β-NaYF₄, (○) 10 nm großer β-NaYF₄:Yb,Er/β-NaYF₄-Kern/Schale-Partikel, (●) 5 nm großer β-NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Die Steigung der Geraden beträgt 2.

der Aufwärtskonversion unserer Proben mit der Emission eines makrokristallinen β-NaYF₄:Yb,Er-Leuchtstoffs verglichen. Eine doppelt logarithmische Auftragung der Emissionsintensität (roter und grüner Spektralbereich) gegen die Anregungsdichte zeigt im von uns gewählten Bereich der Anregungsdichte für alle Proben eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung von 2. Ähnlich zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen,^[9d,f,11a,19] ist die Intensität der Aufwärtskonversion von NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln stark von der Kern/Schale-Struktur und der Partikelgröße abhängig. Wie zu er-

warten, weisen die 5 nm großen $\text{NaYF}_4\text{-Yb,Er}$ -Kernpartikel wegen ihres hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses die geringste Effizienz der Aufwärtskonversion auf. Kleinere Partikel benötigen nämlich eine geringere Anzahl an Energieübertragungsschritten zwischen benachbarten Dotierungselementen, bis die Anregungsenergie an die Partikeloberfläche gelangt, wo sie meist durch strahlungslose Prozesse gelöscht wird. Zudem besetzen eine höhere Anzahl an Erbiumionen Oberflächenplätze, wo ihre Emission stark verringert ist. Die 5 nm großen Kernpartikel zeigen daher eine etwa 160000-fach geringere Lumineszenz als das makrokristalline Material. Die ungefähr 2 nm dicke Schale erhöht die Effizienz der Aufwärtskonversion der Partikel um einen Faktor von 160. Folglich sind die ca. 10 nm großen Kern/Schale-Partikel etwa 1000-mal weniger effizient als das makrokristalline Material. Das optisch inaktive NaYF_4 -Schalenmaterial verdünnt indes das System um den Faktor 3.5 und verringert deshalb die Absorption des Anregungslichts. Die Abbildung zeigt, dass die gleiche Verdünnung mit undotiertem NaYF_4 (siehe Abbildungen S8 und S9 (SI)) die Intensität der Aufwärtskonversionsemission des makrokristallinen Leuchtstoffs um einen Faktor von etwa 2 reduziert. Unter Beachtung dieses Effekts sind die Kern/Schale-Partikel immer noch etwa 500-mal weniger effizient als das makrokristalline Material. Tatsächlich zeigen aufwärtskonvertierende Kern/Schale-Partikel generell eine geringere Effizienz im Vergleich zum makrokristallinen Material, auch dann, wenn die Partikel größer als die hier beschriebenen sind. Boyer et al. z. B. berichteten von 30 nm großen Kern/Schale-Partikeln, deren Effizienz etwa 10-mal geringer ist als die des makrokristallinen Materials.^[19a] Insgesamt betrachtet ist die geringe Effizienz der Aufwärtskonversion überraschend, denn Kern/Schale-Nanokristalle aus klassischen Lanthanoid-dotierten Leuchtstoffmaterialien sowie solche aus Halbleitermaterialien weisen Quantenausbeuten von über 50% bei vergleichbaren Partikelgrößen auf.^[20] Es erscheint deshalb möglich, die Effizienz der aufwärtskonvertierenden Partikel noch um ein oder zwei Größenordnungen zu erhöhen. Notwendig dafür ist aber die Identifizierung der Verlustmechanismen, die zu der starken Schwächung der Effizienz bei $\beta\text{-NaYF}_4\text{-Yb,Er}$ -Nanokristallen führen.

Danksagung

Wir danken Dr. K. Kömpe und H. Eickmeier für die TEM-Untersuchungen und Dr. B. Herden und Prof. Dr. T. Jüstel für die Festkörpersynthese des $\text{NaYF}_4\text{-Yb(18%),Er(2%)}$ -Leuchtstoffs.

Stichwörter: Aufwärtskonversion · Kern/Schale-Nanokristalle · Lanthanoide · Lumineszenz · Nanopartikel

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1164–1167
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1177–1181

[1] D. Vennerberg, Z. Lin, *Sci. Adv. Mater.* **2011**, *3*, 26–40.

[2] a) S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C.-k. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 169–174; b) L. Wang, Y.

- Li, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1645–1649; c) F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989; d) J. Pichaandi, J.-C. Boyer, K. R. Delaney, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19054–19064; e) H. Wen, H. Zhu, X. Chen, T. F. Hung, B. Wang, G. Zhu, S. F. Yu, F. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13419–13423; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13661–13665.
- [3] a) P. Zhang, W. Steelant, M. Kumar, M. Scholfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4526–4527; b) F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* **2010**, *135*, 1839–1854; c) D. K. Chatterjee, M. K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* **2010**, *6*, 2781–2795.
- [4] a) A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Kramer, H. U. Gudel, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 013505–013503; b) J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111–1130; c) B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11081–11095.
- [5] C. Zhang, H.-P. Zhou, L.-Y. Liao, W. Feng, W. Sun, Z.-X. Li, C.-H. Xu, C.-J. Fang, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 633–637.
- [6] S. Baldelli, *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 75–76.
- [7] a) W. J. Kim, M. Nyk, P. N. Prasad, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185301; b) T. Blumenthal, J. M. Meruga, P. S. May, J. J. Kellar, W. M. Cross, K. Ankireddy, S. Vunnam, Q. Luu, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185305; c) J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, J. J. Kellar, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 395201; d) J. M. Meruga, A. Baride, W. Cross, J. J. Kellar, P. S. May, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2221–2227.
- [8] a) N. J. J. Johnson, F. C. J. M. van Veggel, *Nano Res.* **2013**, *6*, 547–561; b) G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5161–5214.
- [9] a) J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7444–7445; b) H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436; c) G. S. Yi, G. M. Chow, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2324–2329; d) H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721–13729; e) H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730–13739; f) G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 341–343; g) Y. Sui, K. Tao, Q. Tian, K. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1732–1739.
- [10] a) S. Heer, K. Kömpe, H. U. Gudel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102–2105; b) J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, H. U. Gudel, *J. Lumin.* **2005**, *114*, 53–59; c) H.-S. Qian, Y. Zhang, *Langmuir* **2008**, *24*, 12123–12125; d) Z. Li, Y. Zhang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 345606; e) C. Liu, H. Wang, X. Li, D. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3546–3553.
- [11] a) A. D. Ostrowski, E. M. Chan, D. J. Gargas, E. M. Katz, G. Han, P. J. Schuck, D. J. Milliron, B. E. Cohen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2686–2692; b) T. Rinkel, J. Nordmann, A. N. Raj, M. Haase, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14523–14530.
- [12] a) C. Li, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6329–6337; b) X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2757–2765; c) L. Wang, Y. Li, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 727–734; d) F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642–5643.
- [13] a) H. S. Choi, W. Liu, P. Misra, E. Tanaka, J. P. Zimmer, B. I. Ipe, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2007**, *25*, 1165–1170; b) M. Longmire, P. L. Choyke, H. Kobayashi, *Nanomedicine* **2008**, *3*, 703–717.
- [14] A. N. Raj, T. Rinkel, M. Haase, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5689–5694.
- [15] a) N. J. J. Johnson, W. Oakden, G. J. Stanisz, R. S. Prosser, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3714–3722; b) B. Voß, J. Nordmann, A. Uhl, R. Komban, M. Haase, *Nanoscale* **2013**, *5*, 806–812.
- [16] a) F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, *463*, 1061–1065; b) D. J.

- Gargas, E. M. Chan, A. D. Ostrowski, S. Aloni, M. V. P. Altoe, E. S. Barnard, B. Sanii, J. J. Urban, D. J. Milliron, B. E. Cohen, P. J. Schuck, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 300–305; c) F. Shi, Y. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2198–2203.
- [17] S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4033–4039.
- [18] B. Voss, M. Haase, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11242–11254.
- [19] a) J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1417–1419; b) N. J. J. Johnson, A. Korinek, C. Dong, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11068–11071; c) D. J. Gargas, E. M. Chan, A. D. Ostrowski, S. Aloni, M. V. P. Altoe, E. S. Barnard, B. Sanii, J. J. Urban, D. J. Milliron, B. E. Cohen, P. J. Schuck, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 300–305.
- [20] a) K. Kömppe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513–5516; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672–5675; b) D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207–211.

Eingegangen am 21. September 2015,
veränderte Fassung am 20. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2015