

# Nd<sup>3+</sup>掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 上转换纳米颗粒的光谱分析

熊茂珍, 叶 帅, 王广盛, 宋 军, 屈军乐

(深圳大学 光电工程学院, 教育部光电子器件与系统重点实验室, 深圳 518060)

**摘 要:** 上转换纳米颗粒因具有良好的穿透深度和发光强度被广泛地应用在生物标记或生物成像中。实验制备了核壳结构的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒, 分散均匀, 粒径在 50 nm 左右。通过光谱分析可知, 该纳米颗粒可在 980 nm 激光激发下发射波长为 650 nm 为主的发射光。进一步对该核壳结构的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒进行 Nd<sup>3+</sup> 掺杂, 制备了可被 800 nm 激光激发且发射强红光的纳米颗粒。通过比较多种不同结构的 Nd<sup>3+</sup> 掺杂 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的荧光光谱发现, NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho,Nd 纳米颗粒发射光最强, 表明 Nd<sup>3+</sup> 掺杂在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的壳层中最佳。最后对 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>1%,Nd<sup>3+</sup><sub>x</sub>% 纳米颗粒 Nd<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度进行优化, 实验结果表明: Nd<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 30% 时, 该纳米颗粒在 800 nm 激光激发下发光强度最强。

**关 键 词:** 上转换纳米颗粒; Nd<sup>3+</sup> 掺杂; 核壳结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Spectra Analysis of Nd<sup>3+</sup> Sensitized NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho Upconversion Nanoparticles

XIONG Mao-Zhen, YE Shuai, WANG Guang-Sheng, SONG Jun, QU Jun-Le

(Key Laboratory of Optoelectronic Devices and System of Ministry of Education, College of Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

**Abstract:** Upconversion nanoparticles are widely used in bioimaging and biomarkers because of their excellent penetration depth and strong luminescence. Mono dispersed core-shell structured NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho nanoparticles with sizes of about 50 nm were synthesized. It was found by spectral analysis that these nanoparticles emitted light centered at a wavelength of 650 nm under the 980 nm laser excitation. Further Nd<sup>3+</sup> doping caused the NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho nanoparticles to emit strong red light under the 800 nm laser excitation. By analyzing the fluorescence spectra of the Nd<sup>3+</sup> doped NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho nanoparticles with different structures, it was found that the emission intensity of the NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho, Nd nanoparticles was the strongest, indicating that doping Nd<sup>3+</sup> ions into the shell layer of the NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho nanoparticles was optimal choice. Finally, the Nd<sup>3+</sup> concentration of the NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>1%, Nd<sup>3+</sup><sub>x</sub>% nanoparticles was optimized. The experimental results show that the optimized concentration of Nd<sup>3+</sup> ions is 30%, the luminescence intensity of the NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>1%,Nd<sup>3+</sup>30% nanoparticles is strongest under an 800 nm laser excitation.

**Key words:** upconversion nanoparticles; Nd<sup>3+</sup> dopant; core-shell structure

收稿日期: 2016-04-27; 收到修改稿日期: 2016-07-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2015CB352005); 国家自然科学基金(61525503, 61378091, 61405123)  
National Basic Research Program of China (2015CB352005); National Natural Science Foundation of China (61525503, 61378091, 61405123)

作者简介: 熊茂珍(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1181193159@qq.com

通讯作者: 宋 军, 副教授. E-mail: songjun@szu.edu.cn

稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒(upconversion nanoparticles, UCNPs)是一类可以由长波长的激光激发, 发射出短波长可见光的重要发光材料<sup>[1-6]</sup>。与其他发光材料相比较, 上转换材料具有很多特点, 作为荧光探针时具有较深的光穿透深度, 而在生物检测中又可有效地避免生物组织中自体荧光干扰, 减小对生物体的损伤<sup>[7-9]</sup>。同时 UCNPs 还具有稳定性强、毒性低和发光强等优点, 因此在生物医学领域蕴含巨大的应用前景<sup>[9-14]</sup>。

在上转换材料中, 以  $\text{NaYF}_4$  为基质的上转换纳米颗粒因具有较高的量子效率而受到广泛关注<sup>[15]</sup>。这类上转换材料一般用 980 nm 激光激发, 发出绿光 (~540 nm) 和蓝光 (~470 nm), 但这两种光在生物组织中的穿透深度小, 因此无法对细胞及深层生物组织进行成像。通常认为适合生物组织深层次成像的光波在 600 nm 以上, 即“光学窗口”<sup>[16]</sup>。目前关于发射红光为主的上转换材料主要集中在 Yb/Er、Yb/Tm 共掺体系, 对 Yb/Ho 体系还未见报道。此外, 以  $\text{NaYF}_4$  为基质的上转换纳米颗粒一般以 980 nm 激光作为激发光源, 水在这个波段有着很强的吸收峰。因此对于上转换纳米颗粒在用于生物成像过程中时, 生物组织中的水会吸收 980 nm 激光的能量, 从而对生物组织造成热损伤等不可逆的破坏<sup>[17]</sup>。为了避开水对激光的吸收, 激发光源的波段必须限制在 800 nm 以下。因此, 开发一种由 800 nm 激光激发, 发射红光的 Yb/Ho 共掺的上转换纳米颗粒, 既可以增加上转换发光材料在组织内的成像深度, 又可以避免生物组织对激发光的吸收, 对拓展上转换纳米颗粒在生物标记或生物成像等领域的应用具有重要的科学意义和实用价值。

为了研究核壳结构的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂对 Yb/Ho 共掺的  $\text{NaYF}_4$  纳米颗粒在 800 nm 激光激发下发射峰光波区域的影响, 本工作制备了不同结构的纳米颗粒, 并对其形貌及在 800 nm 激发光下的荧光光谱进行比较, 分析  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的影响原因。同时得到了最佳浓度的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  纳米颗粒。

## 1 实验方法

采用热分解法制备  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的核壳结构的  $\text{NaREF}_4$  (RE=Y、Yb、Ho、Nd) 纳米颗粒, 具体制备方法详见文献<sup>[18-19]</sup>。首先将总物质量为 1 mmol 的  $\text{RECl}_3$  加入 100 mL 的三口瓶中, 然后加入 15 mL 十八烯和 7 mL 油酸, 在高纯氩气的保护下升温至 160℃ 并反应 60 min。待反应物冷却至室温后, 加入

溶解了 4 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  和 2.5 mmol  $\text{NaOH}$  的甲醇溶液。在室温下搅拌 30 min 后, 将反应物升温到 100℃ 并保温 20 min, 使反应物中甲醇溶液能够充分蒸发。再将反应物升温至 300℃ 并保温 60 min, 待反应物冷却至室温, 即得  $\text{NaREF}_4$  纳米颗粒。

核壳结构的纳米颗粒的制备过程与核层纳米颗粒的制备基本一致, 在包壳过程中, 当 1 mmol  $\text{RECl}_3$  反应 160℃ 结束后, 加入等物质量已制备好的核层纳米颗粒, 搅拌 20 min 后再加入溶解了 4 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  和 2.5 mmol  $\text{NaOH}$  的甲醇溶液, 其余反应步骤及参数均与制备核层纳米颗粒一致。最后待反应完成后, 将生成的核壳结构的纳米颗粒加乙醇离心, 晾干并分散在正己烷中。

采用 QEPRO 型荧光光谱仪 (Ocean Optics, 美国) 测试上转换纳米颗粒的光谱, 测量时采用 980 nm 和 800 nm 的连续激光对上转换纳米颗粒进行激发。采用透射电子显微镜 (TEM) (JEM-2010, 日本电子) 观察纳米颗粒的形貌。

## 2 结果与讨论

图 1 是不同结构  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  上转换纳米颗粒的 TEM 照片, 从如图 1 可以看出, 两种纳米颗粒尺寸和外形都比较均匀,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%, \text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒和核壳结构的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\% @ \text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒均为六方相。

图 2 是不同结构纳米颗粒在 980 nm 激光激发下测得的荧光光谱, 从图 2 可以看出,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%, \text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒在 980 nm 激光激发下的荧光光谱在 540 nm (绿光) 和 650 nm (红光) 有两个峰, 540 nm 的峰强度和 650 nm 的峰强度比为 1.5: 1, 所以  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%, \text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒在 980 nm 激光激发下发射绿光为主。核壳结构  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50% @ \text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒在 980 nm 激光激发下的荧

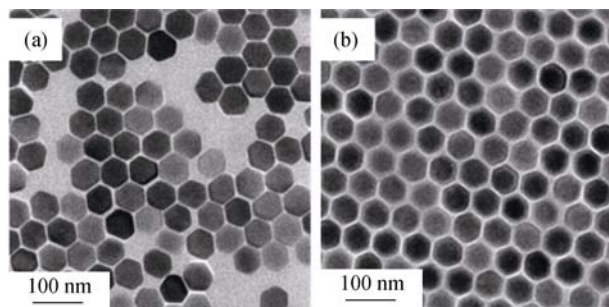


图 1  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  纳米颗粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  nanoparticles  
(a)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%, \text{Ho}^{3+}1\%$ ; (b)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50% @ \text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$

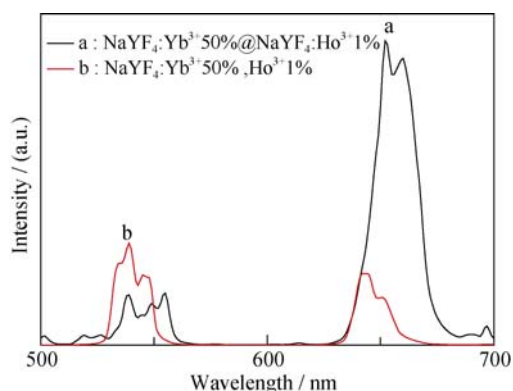


图 2 Yb/Ho 共掺的 NaYF<sub>4</sub> 纳米颗粒在 980 nm 激发光下的荧光光谱图

Fig. 2 Fluorescence spectra of NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho nanoparticles excited by 980 nm laser

光光谱有两个峰, 分别位于 540 nm(绿光)和 650 nm(红光), 540 nm 的峰强度和 650 nm 峰强度比为 1:6, 所以 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>1% 纳米颗粒在 980 nm 激光激发下以发射红光为主。由此可见, 将 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 纳米颗粒中的 Ho 与 Yb 分离, 可以抑制 540 nm 的发光, 增强 650 nm 的发光, 使得 Yb/Ho 共掺的 NaYF<sub>4</sub> 纳米颗粒的发光颜色从绿色向红色转变。

为了制备在 800 nm 激光激发下发射红光为主的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 纳米颗粒, 实验对 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 纳米颗粒进行 Nd<sup>3+</sup> 掺杂。图 3 是在 800 nm 激光激发下不同浓度 Nd<sup>3+</sup> 掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的荧光光谱图, 如图所示, 当 Nd<sup>3+</sup> 掺杂在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的核中时, 该纳米颗粒几乎不产生荧光, 如图 3a 所示, 这是因为 Yb 和 Nd 两种元素掺杂在一起时, 纳米颗粒的猝灭效应很强, 导致其在 800 nm 激光激发下的荧光非常弱;

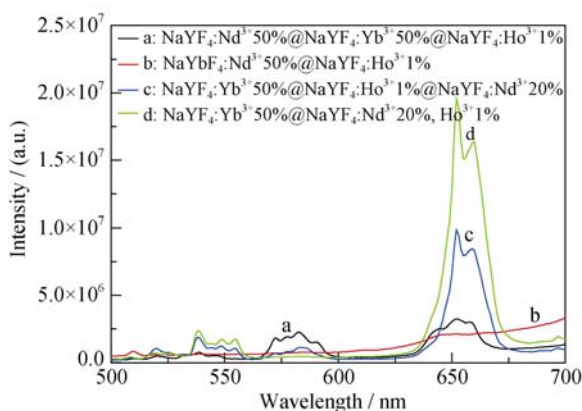


图 3 800 nm 激光激发的 Nd<sup>3+</sup> 掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of Nd<sup>3+</sup> doped NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho nanoparticles excited by 800 nm laser

当把含 Nd<sup>3+</sup> 的 NaYF<sub>4</sub> 作为核放在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒中心时, 该颗粒的荧光强度很低, 如图 3b 所示; 当 Nd<sup>3+</sup> 掺杂在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的壳层中时, 该纳米颗粒产生很强的荧光。虽然含 Nd<sup>3+</sup> 的 NaYF<sub>4</sub> 作为壳层包覆的 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的光谱也以发射红光为主, 但其强度和 Nd<sup>3+</sup> 掺杂在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒的壳层相比弱很多。在这四种纳米颗粒中 Nd<sup>3+</sup> 掺杂在 NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub>:Ho 纳米颗粒壳层的纳米颗粒在 800 nm 激光激发下发光效果最佳, 且主要以发射红光为主。

图 4 是在 800 nm 激发光强度下 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>20%, Ho<sup>3+</sup>1% 纳米颗粒的光谱中红光和绿光强度随激光能量密度的变化关系。根据公式(1)可以计算出纳米颗粒发生上转换能量传递时所需要的光子数量。

$$I_f \propto P^n \quad (1)$$

其中  $I_f$  为荧光强度,  $P$  为激发激光的能量密度,  $n$  为所需要的光子数量。根据计算可知, 对于核壳结构的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>20%, Ho<sup>3+</sup>1% 纳米颗粒, 在 800 nm 激光激发下, 其红光和绿光的上转换过程都是双光子过程。

图 5(a)、(b)是核壳结构的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>20%, Ho<sup>3+</sup>1% 纳米颗粒的结构图和能量传递示意图。图 5(c)是 Nd<sup>3+</sup> 掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 核壳纳米颗粒的能级跃迁图。如图 5 所示, Nd<sup>3+</sup> 掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Ho 核壳纳米颗粒的发光机制是 Nd<sup>3+</sup> 离子吸收 800 nm 的激发光, 把能量传递给 Yb<sup>3+</sup> 离子, Yb<sup>3+</sup> 离子再将吸收的能量传递给 Ho<sup>3+</sup> 离子, 最后发射荧光。由此可知图 3 中 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:

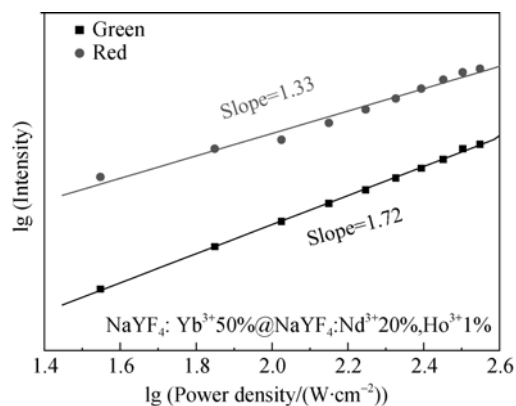


图 4 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>20%, Ho<sup>3+</sup>1% 纳米颗粒发射光谱中红光强度和绿光强度随激发能量的变化关系

Fig. 4 Logarithmic plot of the dependence of the intensities of the green and the red UC emission bands on the pump power for NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>50%@NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>20%, Ho<sup>3+</sup>1% UCNP

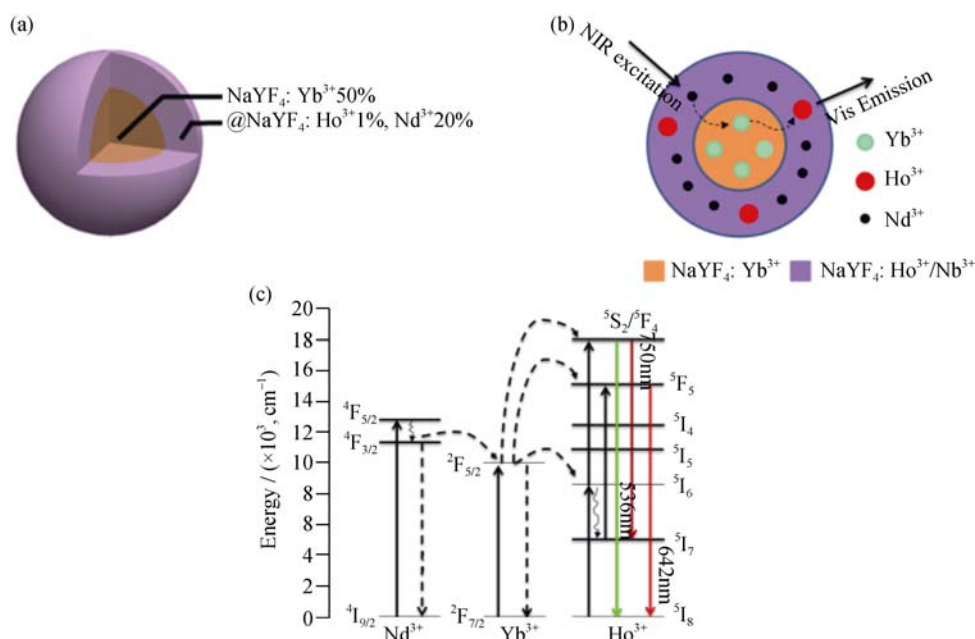


图 5 核壳结构的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%,\text{Nd}^{3+}20\%$  纳米颗粒的(a)结构示意图、(b)能量传递示意图和(c) $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  核壳纳米颗粒能量传递结构示意图

Fig. 5 (a) Schematic illustration of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%,\text{Nd}^{3+}20\%$  nanoparticles, (b) schematic illustration of the proposed energy-transfer mechanisms in  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%,\text{Nd}^{3+}20\%$  nanoparticles, and (c) energy level diagrams of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions and proposed up-conversion mechanisms

$\text{Ho}^{3+}1\%@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$  纳米颗粒比  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%,\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒在 800 nm 激光激发下的荧光强度低的原因是  $\text{Nd}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子位置相对较远而导致能量传递效率低。

最后对  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂浓度进行优化, 如图 6 所示, 在 980 nm 的激光激发下, 掺杂不同浓度  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒的荧光强度差别不大, 表明  $\text{Nd}^{3+}$  浓度对 980 nm 激光的吸收几乎不产生影响。但是在 800 nm 激光激发下, 掺杂不同浓

度  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒的荧光强度表现出巨大差异, 随着  $\text{Nd}^{3+}$  浓度的增加, 其荧光强度先增强后减弱, 在  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度为 30% 时,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒的荧光强度最强。

### 3 结论

实验构建了不同核壳结构  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  纳米颗粒, 最终通过分离  $\text{Yb}/\text{Ho}$  元素, 得到

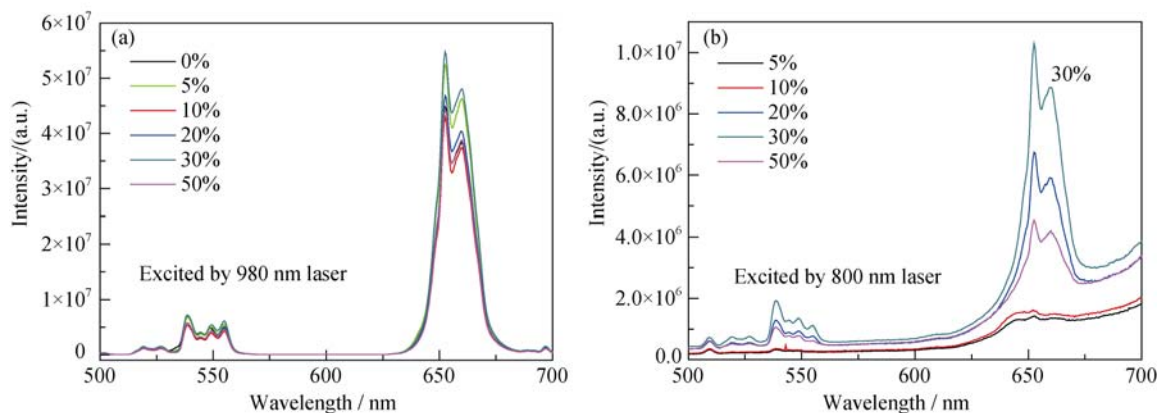


图 6 不同  $\text{Nd}^{3+}$  浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒的(a)980 nm 和(b) 800 nm 激发光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  nanoparticles doped with different  $\text{Nd}^{3+}$  concentrations excited by (a) 980 nm and (b) 800 nm laser



在 800 nm 激光激发下发射强红光的核壳结构  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}$  纳米颗粒。核壳结构的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Ho}/\text{Nd}$  纳米颗粒可以很好地实现  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  之间的能量传递, 有效地提高了上转换纳米颗粒的转换效率。通过对不同  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}50\%@\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}1\%$  纳米颗粒在 800 nm 激光激发下荧光光谱进行分析, 得到了  $\text{Nd}^{3+}$  离子最佳掺杂浓度为 30%。

## 参考文献:

- [1] GAI S, LI C, YANG P, *et al.* Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(4): 2343–2389.
- [2] WANG G, PENG Q, LI Y. Lanthanide-doped nanocrystals: synthesis, optical-magnetic properties, and applications. *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**(44): 322–332.
- [3] SHEN J, ZHAO L, HAN G. Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, **65**(5): 744–755.
- [4] WANG F, HAN Y, LU Y, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *Nature*, 2010, **463**(7284): 1061–1065.
- [5] LI Y C, YANG L W, YU S X, *et al.* Effect of lanthanide doping on crystal phase and near-infrared to near-infrared upconversion emission of  $\text{Tm}^{3+}$ , doped  $\text{KF}:\text{YbF}_3$ , nanocrystals. *Ceramics International*, 2013, **39**(7): 7415–7424.
- [6] ZHOU L, LI Z, LIU Z, *et al.* One-step nucleotide-programmed growth of porous upconversion nanoparticles: application to cell labeling and drug delivery. *Nanoscale*, 2014, **6**(3): 1445–1452.
- [7] LIU Y, TU D, ZHU H, *et al.* Lanthanide-doped luminescent nano-bioprobes: from fundamentals to biodetection. *Nanoscale*, 2013, **5**(4): 1369–1384.
- [8] LI Y J, LIU Q, ZHOU Y T, *et al.* Near-infrared upconversion luminescence properties of  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{BiOBr}$  nanocrystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(3): 279–284.
- [9] LIU J, BU W, PAN L, *et al.* NIR-triggered anticancer drug delivery by upconverting nanoparticles with integrated azobenzene-modified mesoporous silica. *Angewandte Chemie*, 2013, **52**(16): 4375–4379.
- [10] CHEN G, OHULCHANSKY T Y, LIU S, *et al.* Core/shell  $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{NaGdF}_4$  nanocrystals with efficient near-infrared to near-infrared downconversion photoluminescence for bioimaging applications. *ACS Nano*, 2012, **6**(4): 2969–2977.
- [11] ZHOU Y, HAN S T, CHEN X, *et al.* An upconverted photonic nonvolatile memory. *Nature Communications*, 2014, **5**(5): 4720.
- [12] BOYER J C, VETRONE F, CUCCIA L A, *et al.* Synthesis of colloidal upconverting  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(23): 7444–7445.
- [13] HEER S, KÖMPE K, GÜDEL H U, *et al.* Highly efficient multi-colour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals. *Advanced Materials*, 2004, **16**(16): 2102–2105.
- [14] WANG F, DENG R, LIU X. Preparation of core-shell  $\text{NaGdF}_4$  nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes. *Nature Protocols*, 2014, **9**(7): 1634–1644.
- [15] WANG F, DENG R, WANG J, *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials*, 2011, **10**(12): 968–973.
- [16] XIA A, CHEN M, GAO Y, *et al.*  $\text{Gd}^{3+}$  complex-modified  $\text{NaLuF}_4$ -based upconversion nanophosphors for trimodality imaging of NIR-to-NIR upconversion luminescence, X-ray computed tomography and magnetic resonance. *Biomaterials*, 2012, **33**(21): 5394–5405.
- [17] WANG Y F, LIU G Y, SUN L D, *et al.*  $\text{Nd}^{3+}$ -sensitized upconversion nanophosphors: efficient *in vivo* bioimaging probes with minimized heating effect. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 7200–7206.
- [18] YE S, SONG J, CHEN L C, *et al.* Research on photoluminescence of  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}/\text{Tm}$  upconversion nanoparticles. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(8): 221–225.
- [19] YE S, CHEN G, SHAO W, *et al.* Tuning upconversion through a sensitizer/activator-isolated  $\text{NaYF}_4$  core/shell structure. *Nanoscale*, 2015, **7**(9): 3976–3984.