

Nd³⁺掺杂的 NaYF₄:Yb,Er/Tm 上转换纳米颗粒的光谱分析

叶 帅 宋 军 陈林春 王 东 彭 晓 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, 广东 深圳 518060

摘要 生物组织对 980 nm 波长的光有较强的吸收,限制了 Yb/Er 或 Yb/Tm 共掺的 NaYF₄ 上转换纳米颗粒在生物方面的应用范围。通过对 NaYF₄:Yb, Er/Tm 纳米颗粒进行 Nd 掺杂,获得可在 800 nm 波长的激光激发下产生荧光的纳米颗粒。对多种不同形貌的 Nd 掺杂纳米颗粒的荧光光谱的研究表明,具有核壳结构的 NaYF₄:Yb³⁺20%,Er³⁺2%@NaYF₄:Nd³⁺20% 纳米颗粒在 800 nm 激光激发下的荧光强度最高,基本上与 NaYF₄:Yb³⁺20%,Er³⁺2% 纳米颗粒在 980 nm 激光激发下的荧光强度相当,其强度比 NaYF₄:Yb³⁺20%,Er³⁺2%,Nd³⁺20% 纳米颗粒提高了 600 倍以上。分析表明,Nd 掺杂导致的淬灭效应主要来自于 Nd 和光敏剂 Yb 之间的作用,而不是与活化剂 Er/Tm 之间的作用。

关键词 材料;上转换纳米颗粒;Nd³⁺掺杂;核壳结构;荧光光谱

中图分类号 O611.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0816005

Research on Photoluminescence of Nd³⁺ Doped NaYF₄:Yb, Er/Tm Upconversion Nanoparticles

Ye Shuai Song Jun Chen Linchun Wang Dong Peng Xiao Qu Junle

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

Abstract Strong absorption of 980 nm wavelength light by biological tissues results in the limited application of Yb/Er or Yb/Tm doped NaYF₄ upconversion nanoparticles. 800 nm excited NaYF₄:Yb, Er/Tm nanoparticles doped with Nd³⁺ ions are reported. By comparing the photoluminescence spectra of different structured nanoparticles incorporated with Nd³⁺ ions, it is found that the emission intensity by 800 nm laser of core/shell structured NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%@NaYF₄:Nd³⁺20% nanoparticles is the highest, which is close to the emission intensity of NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2% nanoparticles excited by 980 nm laser. The emission intensity is enhanced by more than 600 times compared with that of NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺20% nanoparticles. It is proved that the quench effect due to Nd incorporation is mainly related to the interaction between Nd³⁺ ions and the sensitizer Yb³⁺ ions, but not that between Nd³⁺ ions and the activator Er³⁺/Tm³⁺ ions.

Key words materials; upconversion nanoparticles; Nd³⁺ dopant; core/shell structure; photoluminescence spectra

OCIS codes 160.1435; 160.2540; 160.4236

1 引 言

稀土掺杂的上转换发光纳米颗粒可以通过双光子或多光子机制,将低频率的激发光转换成高频率的发射光,是一类重要的发光材料^[1-5]。在众多的上转换材料中,以 Yb/Er、Yb/Tm 共掺的六方相 NaYF₄ 纳米颗粒的量子效率最高,受到大家的广泛关注^[6-10]。这一类上转换材料可以在红外光(980 nm)的激发下发出绿光或蓝光,有效地避免了生物组织自身荧光的干扰,从而提高检测的灵敏度和信噪比;同时红外光在生物组织内的

收稿日期: 2015-02-12; 收到修改稿日期: 2015-03-11

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(61378091, 11204226, 61405123)

作者简介: 叶 帅(1982—),男,博士,主要从事上转换纳米材料的合成及其应用方面的研究。E-mail: yes-121@163.com

*通信联系人。E-mail: jlqu@szu.edu.cn

穿透深度较大,对生物组织的伤害也比较小^[11]。此外,稀土掺杂的NaYF₄纳米颗粒具有毒性低、稳定性强、发光强度高等优点,因此在生物标记、生物成像以及生物检测等方面有巨大的应用前景^[12]。

但是,由于Yb/Er、Yb/Tm共掺的NaYF₄纳米颗粒均以980 nm的激光作为激发源,这个波长正好处于水的吸收范围内,因此在上转换材料应用于生物活体检测的时候,入射的980 nm激光会被生物组织中的水吸收,降低上转换材料的发光强度,同时水吸收红外光后会导致温度上升,从而造成生物组织或细胞的破坏甚至死亡^[13]。如果要避开水对激发光的吸收,需要将激发光的波长限制在800 nm以下。2012年,Hummelen等^[14]采用染料作为敏化剂,首次实现了800 nm激光激发下产生绿光的NaYF₄:Yb,Er纳米颗粒,有效地避免了水对激发光源的吸收。但是由于染料可以溶解于水中,因此限制了其在生物组织中的应用。2013年,Han等^[15]制备了Nd³⁺离子掺杂的NaYF₄:Yb,RE(稀土元素,包括Er, Ho, Tm)纳米颗粒,实现了这些纳米颗粒在800 nm激光激发下发光。由于Nd和Er、Ho、Tm等的相互作用带来的淬灭效应,这些纳米颗粒的发光强度很低,需要在这些颗粒的外层包覆NaYF₄或NaYF₄:Nd层,来提高其荧光强度。可见,Nd³⁺掺杂可以很好地避免稀土掺杂的NaYF₄上转换材料应用在生物检测时生物组织中的水对激发光的吸收。但是,目前对于Nd³⁺掺杂的NaYF₄上转换材料的研究不是很深入,对其掺杂后带来的淬灭效应的认识也不够,需要进一步研究^[16-19]。

本文通过比较不同结构的Nd³⁺掺杂的NaYF₄:Yb,Er纳米颗粒在800 nm激光激发下的荧光光谱,获得了荧光强度最高的Nd³⁺掺杂的上转换纳米颗粒,同时简单地阐述了Nd掺杂带来的淬灭效应的原因。

2 实验方法

主要采用热分解法来制备稀土掺杂的NaYF₄纳米颗粒,具体的制备工艺在文献[20]中已有详细报道。首先将总物质的量为1 mmol的稀土氯化物加入100 mL的三口瓶中,然后加入15 mL十八烯和7 mL油酸,在高纯氮气的保护下升温至160 °C反应60 min。待反应物冷却至室温后,加入溶解了2.5 mmol NaOH和4 mmol NH₄F的甲醇溶液,并在室温下搅拌30 min,然后升温至100 °C下保温20 min,使得溶液中的甲醇被充分去除。最后将溶液升温至300 °C下保温60 min,结束后冷却至室温。加入30 mL乙醇使生成的纳米颗粒沉淀,然后使用离心机离心分离纳米颗粒,最后将得到的纳米颗粒分散在正己烷中待用。核壳结构的纳米颗粒的制备过程基本相同,只需要在加入甲醇溶液之前先将作为核的纳米颗粒添加进去即可,其他工艺参数均保持一致。

采用JEM-2010透射电子显微镜(TEM,日本电子)观察制备的纳米颗粒的形貌。采用Fluorolog-3.11 Jobin Yvon型荧光光谱仪(Jobin Yvon Inc.,美国)测试纳米颗粒的光谱,在测量光谱时需要采用980 nm的连续激光对纳米颗粒进行激发。

3 实验结果

为了研究Nd掺杂对Yb/Er共掺的NaYF₄纳米颗粒荧光强度的影响,制备了4种不同形貌的纳米颗粒,对其形貌和800 nm激发光下的荧光光谱进行比较,分析Nd掺杂影响的具体原因。

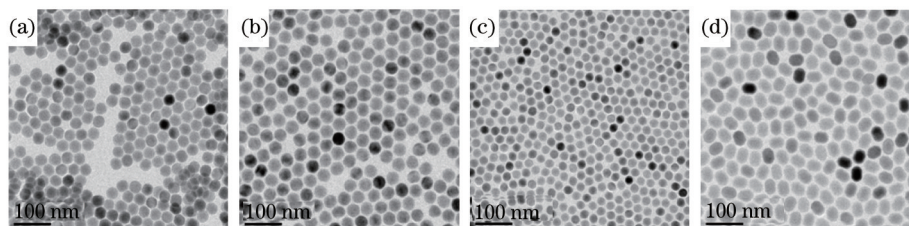


图1 Nd掺杂的NaYF₄:Yb,Er纳米颗粒的TEM图。(a) NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺1%; (b) NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺1% @ NaYF₄:Nd³⁺20%; (c) NaYF₄:Yb³⁺20% @ NaYF₄:Er³⁺2%, Nd³⁺20%; (d) NaYF₄:Yb³⁺20% @ NaYF₄:Er³⁺2% @ NaYF₄:Nd³⁺20%

Fig.1 TEM images of Nd doped NaYF₄:Yb, Er nanoparticles. (a) NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺1%; (b) NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺1% @ NaYF₄:Nd³⁺20%; (c) NaYF₄:Yb³⁺20% @ NaYF₄:Er³⁺2%, Nd³⁺20%; (d) NaYF₄:Yb³⁺20% @ NaYF₄:Er³⁺2% @ NaYF₄:Nd³⁺20%

图1是4种不同结构的Nd掺杂的NaYF₄:Yb,Er纳米颗粒的TEM照片。如图1所示,所制备的每一种纳米颗粒外形和尺寸都比较均匀,且在正己烷中都是单分散的。但是几种纳米颗粒的外形和晶粒大小都不太相同。NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%, Nd³⁺1%纳米颗粒为球形,平均晶粒大小约为30 nm。NaYF₄:Yb³⁺20%, Er³⁺2%,

$\text{Nd}^{3+}1\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\% @ \text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}2\%$, $\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒也是球形, 平均晶粒尺寸分别为 34 nm 和 24 nm。而 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\% @ \text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒为椭球形, 其长轴长度约为 40 nm, 短轴长度约为 28 nm。

图 2 是这 4 种颗粒在 800 nm 激光的激发下测得的荧光光谱。从图中可以看出, 在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒中掺杂原子数分数为 1% 的 Nd 元素后, 虽然该纳米颗粒可以在 800 nm 激发下产生荧光, 但是强度很低, 如图 2(a) 所示。可见, Nd 掺杂导致了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒内产生较强的淬灭效应, 这与很多文献已经报道的结果是相同的。在该颗粒表面包覆厚度为 2 nm 的 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 后, 该颗粒的荧光强度仅仅增强了大约 3 倍, 如图 2(b) 所示。但是, 如果将 Er 和 Nd 元素从该颗粒中分离出来, 形成具有核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\% @ \text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\% @ \text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}2\%, \text{Nd}^{3+}20\%$ 结构的纳米颗粒, 其荧光强度会得到进一步提高, 分别可以提高 10 倍和 30 倍。从这一结果可知, 当 Yb、Er、Nd 三种元素掺杂在一起时, 纳米颗粒的淬灭效应很强, 导致其在 800 nm 激发光下的荧光非常弱。如果将 Er、Nd 两种元素掺杂在一起并包覆在含 Yb 元素的纳米颗粒外层中时, 荧光强度有了较大的提高。由此可知, 产生淬灭效应的主要原因应该来自于 Yb^{3+} 离子和 Nd^{3+} 离子之间的相互作用。首先, Nd^{3+} 离子吸收 800 nm 的激发光, 然后传递给 Yb^{3+} 离子, 而 Yb^{3+} 离子在将能量传递给 Er^{3+} 离子的同时, 也会将能量传递给 Nd^{3+} 离子。 $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 之间的能量传递使得纳米颗粒吸收的能量被大量消耗, 导致被激发的荧光强度大大降低。只有将 Yb^{3+} 和 Nd^{3+} 分离, 才可以有效地避免 Yb^{3+} 离子将能量传递给 Nd^{3+} 离子。

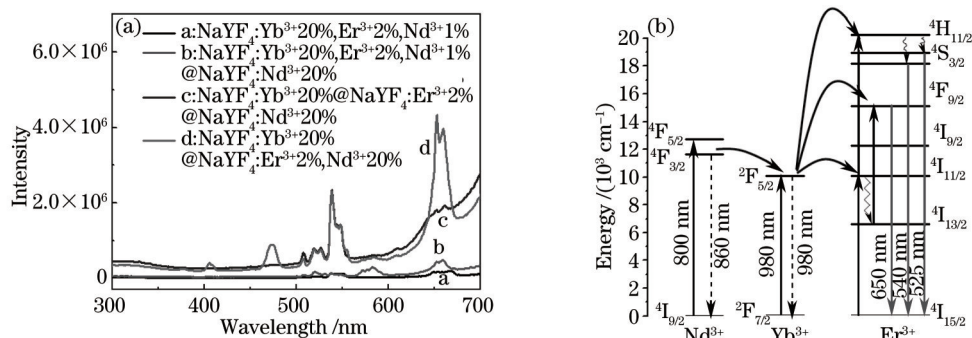


图 2 (a) Nd^{3+} 掺杂的 Yb/Er 共掺 NaYF_4 纳米颗粒在 800 nm 激发光下的荧光光谱; (b) $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递结构示意图

Fig.2 (a) Photoluminescence spectra of Yb/Er codoped NaYF_4 nanoparticles incorporated by Nd^{3+} ions;

(b) energy transfer diagram of $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ system

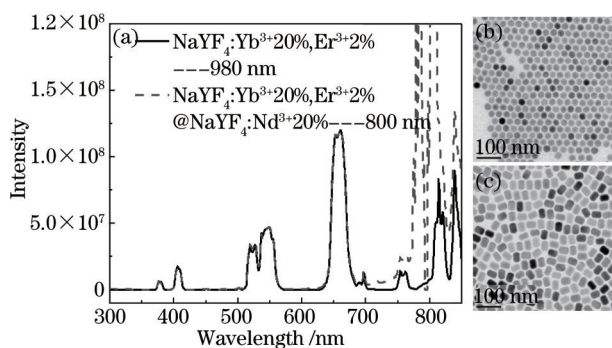


图 3 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒的荧光光谱; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒的 TEM 图; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒的 TEM 图

Fig.3 (a) Photoluminescence spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ nanoparticles;

(b) TEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ nanoparticles; (c) TEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ nanoparticles

根据上述分析, 一种在 800 nm 激光激发下发出高强度荧光的纳米颗粒被制备出来, 如图 3 所示。在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒的表面包覆 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 层后, 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\% @ \text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒在 800 nm 激光激发下, 荧光强度基本和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%, \text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒在 980 nm 激光激

发下的荧光强度是几乎相同的。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒在 800 nm 激光激发的荧光强度是 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%,\text{Nd}^{3+}1\%$ 纳米颗粒的 640 倍,显示了非常好的荧光性能。可见, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒实现了 $\text{Nd}^{3+}\rightarrow\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递,高效地将吸收的 800 nm 激光的能量转换成为可见光。采用 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 层包覆对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒的形貌具有较大的影响,如图 3(b)、(c) 所示。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒为球形,平均晶粒尺寸约为 23 nm。包覆后的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒为棒状,截面直径约为 28 nm,长度约为 38 nm。

采用与图 3 同样的方法对 Yb/Tm 共掺的 NaYF_4 纳米颗粒进行 Nd 掺杂的研究,如图 4 所示。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒为球形,平均晶粒尺寸约为 24 nm。包覆后的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒为棒状,截面直径约为 28 nm,长度约为 38 nm。可见 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 包覆对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒形貌的影响和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒是相同的。虽然 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒在 800 nm 激光激发下发出的荧光强度不及 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒在 980 nm 激光激发下发出的荧光强度高,但是相对于文献已经报道的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%,\text{Nd}^{3+}1\%$ 纳米颗粒的荧光强度也有两个数量级的提高。

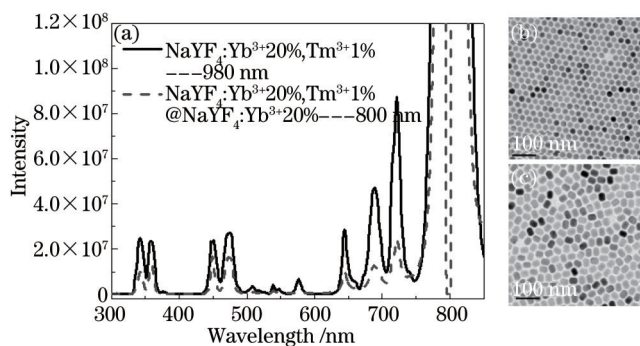


图 4 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒的荧光光谱; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 纳米颗粒的 TEM 图; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒的 TEM 图

Fig.4 (a) Photoluminescence spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ nanoparticles; (b) TEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ nanoparticles; (c) TEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Tm}^{3+}1\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ nanoparticles

4 结 论

对多种不同结构的 Nd 掺杂纳米颗粒的荧光光谱的研究表明,具有核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒在 800 nm 激光激发下的荧光强度最高,基本上和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%$ 纳米颗粒在 980 nm 激光激发下的荧光强度相当,其强度比 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}20\%,\text{Er}^{3+}2\%,\text{Nd}^{3+}20\%$ 纳米颗粒提高了 600 倍以上。通过分析表明,Nd 掺杂导致的淬灭效应主要来自于 Nd 和光敏剂 Yb 之间的作用, $\text{Nd}^{3+}\rightarrow\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Nd}^{3+}$ 之间的能量传递使得纳米颗粒吸收的能量被大量消耗,是导致被激发的荧光强度大大降低的原因。具有核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er/Tm}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}$ 纳米颗粒可以很好地实现 $\text{Nd}^{3+}\rightarrow\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递,有效地提高纳米颗粒的上转换效率。

参 考 文 献

- 1 S Gai, C Li, P Yang, *et al.*. Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications[J]. *Chem Rev*, 2013, 114(4): 2343–2389.
- 2 F Wang, Y Han, C S Lim, *et al.*. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061–1065.
- 3 G Wang, Q Peng, Y Li. Lanthanide doped nanocrystals: Synthesis, optical–magnetic properties, and applications[J]. *Acc of Chem Res*, 2011, 44(5): 322–332.
- 4 J Shen, L Zhao, G Han. Lanthanide–doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging–guided drug delivery and therapy[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2013, 65(5): 744–755.

- 5 G Chen, J Seo, C Yang, *et al.*. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(21): 8304–8338.
- 6 C Yuan, G Chen, L Li, *et al.*. Simultaneous multiple wavelength upconversion in a core–shell nanoparticle for enhanced near infrared light harvesting in a dye–sensitized solar cell[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20): 18018–18025.
- 7 L Zhou, Z Li, Z Liu, *et al.*. One–step nucleotide–programmed growth of porous upconversion nanoparticles: Application to cell labeling and drug delivery[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1445–1452.
- 8 Y Liu, D Tu, H Zhu, *et al.*. Lanthanide–doped luminescent nano–bioprobes: From fundamentals to biodetection[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(4): 1369–1384.
- 9 G Chen, T Y Ohulchanskyy, S Liu, *et al.*. Core/shell NaGdF₄:Nd³⁺/NaGdF₄ nanocrystals with efficient near–infrared to near–infrared downconversion photoluminescence for bioimaging applications[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 2969–2977.
- 10 Y Zhou, S T Han, X Chen, *et al.*. An upconverted photonic nonvolatile memory[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(4720): 1–8.
- 11 J Liu, W Bu, L Pan, *et al.*. NIR–triggered anticancer drug delivery by upconverting nanoparticles with integrated azobenzene–modified mesoporous silica[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(16): 4375–4379.
- 12 W Fan, B Shen, W Bu, *et al.*. A smart upconversion–based mesoporous silica anotheranostic system for synergetic chemo–/radio–/photodynamic therapy and simultaneous MR/UCL imaging[J]. *biomaterials*, 2014, 35(32): 8992–9002.
- 13 Y Wang, G Liu, L Sun, *et al.*. Nd³⁺–sensitized upconversion nanophosphors: Efficient *in vivo* bioimaging probes with minimized heating effect[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7200–7206.
- 14 W Zou, C Visser, J A Maduro, *et al.*. Broadband dye–sensitized upconversion of near–infrared light[J]. *Nature Photo*, 2012, 6(8): 560–564.
- 15 J Shen, G Chen, A Vu, *et al.*. Engineering the upconversion nanoparticle excitation wavelength: Cascade sensitization of tri–doped upconversion colloidal nanoparticles at 800 nm[J]. *Adv Opt Mater*, 2013, 1(9): 644–650.
- 16 X Xie, N Gao, R Deng, *et al.*. Mechanistic investigation of photon upconversion in Nd³⁺–sensitized core–shell nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(34): 12608–12611.
- 17 Y Zhong, G Tian, Z Gu, *et al.*. Elimination of photon quenching by a transition layer to fabricate a quenching–shield sandwich structure for 800 nm excited upconversion luminescence of Nd³⁺–sensitized nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(18): 2831–2837.
- 18 H Wen, H Zhu, X Chen, *et al.*. Upconverting near–infrared light through energy management in core–shell–shell nanoparticles[J]. *Angew Chem*, 2013, 125(50): 13661–13665.
- 19 D Wang, B Xue, X Kong, *et al.*. 808 nm driven Nd³⁺–sensitized upconversion nanostructures for photodynamic therapy and simultaneous fluorescence imaging[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 190–197.
- 20 S Ye, G Chen, W Shao, *et al.*. Tuning upconversion through a sensitizer/activator–isolated NaYF₄ core/shell structure[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(9): 3976–3984.

栏目编辑: 吴秀娟