

NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA NỒNG ĐỘ Er^{3+} ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Đến tòa soạn 15-05-2024

Lê Thị Vinh¹, Nguyễn Thị Kim Thoa¹, Vũ Thị Hồng Hà², Lê Thị Hội³,
Hà Thị Phụng⁴, Phạm Đức Thắng⁵, Tống Quang Công⁶, Trần Quốc Tiến⁶
và Trần Thu Hương^{6*}

¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất,
18 phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội;

²Trường Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

³Khoa Kỹ thuật Y học, Trường Đại học Y Hà Nội, 1 Tôn Thất Tùng, Đống Đa, Hà Nội

⁴Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Y Hà Nội, 1 Tôn Thất Tùng, Đống Đa, Hà Nội

⁵Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

⁶Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: tthuongims@gmail.com

SUMMARY

INFLUENCE OF THE Er^{3+} CONCENTRATION ON THE PROPERTIES OF NANO-UPCONVERSION MATERIALS $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

The report presents another approach to study the influence of the Er^{3+} concentration on the properties of nano-upconversion materials $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped. Based on the results, we propose the optimal synthesis procedure to realize the nano-upconversion material for biomedical applications. The fabrication experiments, hydrothermal method has been applied. The traditional characterization methods such as X-ray diffraction analysis, field emission scanning electron microscopy imaging, photoluminescence spectroscopy has been employed to provide the structure of the synthesized materials, morphology, and luminescent properties. Via the study of the optical properties, we find influence of Er^{3+} doping concentration (mole percentages of Er^{3+} ions/ total moles of rare earth elements) are various from 1% to 3% during synthesizing process. The results indicate that the synthesized materials have spherical shapes with diameters ranging from 100 nm to 200 nm, a $\beta\text{-NaYF}_4$ (hexagonal) phase structure and emitting red radiation under an excitation at 980 nm. The luminescent characteristics of the material show potential for the rapid identification of specific types of pathogens.

Keywords: $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; hydrothermal method; upconversion.

1. Đặt vấn đề

Trên thế giới, vật liệu phát quang đang ngày càng được tập trung đầu tư lớn do

các ứng dụng nổi trội của chúng tạo ra nhiều thách thức cho cả khoa học cơ bản và phát triển công nghệ trong các lĩnh vực

như laser, điện tử, quang tử, công nghệ nano, hiển thị,... nhằm ứng dụng trong y sinh. [1-6]. Hơn nữa, kết quả tổng hợp vật liệu phát quang từ đất hiếm bằng nhiều phương pháp đã đạt được hiệu suất phát quang cao, thậm chí lên đến trên 50%. Một trong số các phương pháp điển hình là phương pháp mọc mầm để chế tạo vật liệu hạt tròn của Tecbi; phương pháp lõi – vỏ để chế tạo vật liệu silica pha đất hiếm Eu. Một số loại vật liệu tổng hợp từ các phương pháp này đã đạt hiệu suất huỳnh quang tăng vọt, thậm chí lên tới 70%. Ví dụ, vật liệu YVO_4 pha tạp Er^{3+} , khi kích thích bằng nguồn tử ngoại gần, đã phát quang rất mạnh tại vùng đỏ trên 600nm; vật liệu oxit zircon pha tạp đồng thời Ecbi và Ytecbi cho hiệu suất phát quang chuyển đổi ngược khá mạnh. Do đó, vật liệu chứa đất hiếm dạng nano được coi là rất có triển vọng trong lĩnh vực y sinh [7-13].

Ngoài ra, vật liệu phát quang có hiệu ứng chuyển đổi ngược là một trong số các vật liệu chứa đất hiếm đang được quan tâm nghiên cứu. Loại vật liệu này có ưu điểm là sử dụng nguồn kích thích hồng ngoại (chẳng hạn như nguồn laser 980 nm), không gây biến đổi tế bào, thân thiện với cơ thể người và có thể xuyên được vài mm vào mô người, giúp tác động sâu hơn vào khu vực tổn thương. Vì vậy, các vật liệu này được quan tâm nhiều trong y học, đặc biệt là trong các ứng dụng chăm sóc sức khỏe [14-21].

Một trong những ứng dụng chính của loại vật liệu này mà các nhà khoa học đang hướng tới là sử dụng trong xét nghiệm mầm bệnh, đánh dấu và nhận dạng tế bào ung thư. Với hướng nghiên cứu này, vật liệu phát quang chứa các ion Er^{3+} và Yb^{3+} có hiệu ứng chuyển đổi ngược là một trong những đối tượng được ưu tiên lựa chọn.

Trong nước, một số Viện nghiên cứu đã khởi động hướng nghiên cứu vật liệu nano trong lĩnh vực chẩn đoán, chữa trị và tăng

cường sức khỏe. Ví dụ, vật liệu chấm lượng tử được áp dụng để đánh dấu huỳnh quang; trong liệu pháp đốt từ, vật liệu nano từ được sử dụng để chữa bệnh; vật liệu phát quang chứa đất hiếm được sử dụng để phát triển kỹ thuật đánh dấu trong các lĩnh vực công nghệ quang tử khác nhau và hiện đang hướng đến các ứng dụng cho y sinh... [22-24]. Đặc biệt với vật liệu nano phát huỳnh quang, một số nhóm nghiên cứu cũng đã triển khai ứng dụng vật liệu phát quang chứa ion đất hiếm có hiệu ứng chuyển đổi ngược trên các nền khác nhau và đã thu được một số thành tựu... [25, 26]. Để nâng cao khả năng phát quang của vật liệu, nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Er^{3+} đến các tính chất của vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, từ đó tìm điều kiện thích hợp để tổng hợp được vật liệu có thể sử dụng làm công cụ xét nghiệm các mầm bệnh.

2. Phương pháp nghiên cứu, thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các chất sử dụng cho tổng hợp vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ gồm: $[\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, (99,99\%, \text{Sigma-Aldrich})]$; NaF (99,5%, Sigma-Aldrich), HNO_3 (70 %, Sigma-Aldrich); Ethylene glycol (99,95%, Sigma-Aldrich); Ethanol (99,8%, Sigma-Aldrich), NaOH (99 %, Merck), nước khử ion.

2.2. Tổng hợp mẫu

Vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau: Trước hết, các oxit $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$ được chuyển đổi thành dạng muối nitrat và sau đó pha trộn hỗn hợp dung dịch đất hiếm chứa đồng thời các ion $\text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ và Er^{3+} , rồi khuấy đều thu được dung dịch 1. (Tỷ lệ % số mol ion Er^{3+} / tổng số mol đất hiếm trong dung dịch 1 được tăng dần theo tỷ lệ 1%; 2%; 3%). Mặt khác, pha trộn NaOH , ethanol và ethylene glycol vào bình phản

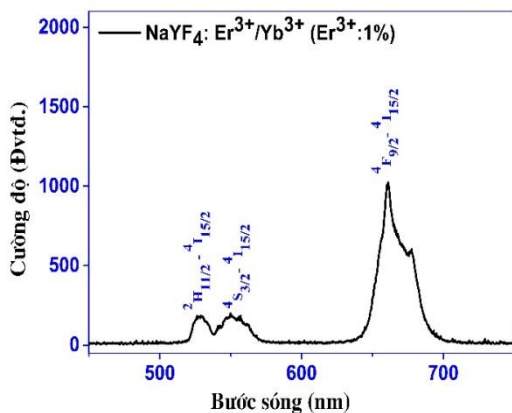
ứng, khuấy từ, thu được dung dịch 2. Tiếp theo, dung dịch 1 được nhỏ từ từ vào dung dịch 2 và khuấy từ thêm 2 giờ được dung dịch 3. Muối NaF được thêm vào dung dịch 3 và khuấy tiếp trong 2,5 giờ. Cho hỗn hợp tổng hợp được đặt vào bình autoclave và ủ nhiệt ở 200°C, 24 giờ thu được vật liệu NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺. Cuối cùng, vật liệu NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ tạo thành được rửa và ly tâm nhiều lần bằng nước, thu phần chất rắn và sấy ở 60°C trong 24 giờ.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Tính chất quang của vật liệu sau khi tổng hợp được xác định trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao - IHR 550. Hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu lần lượt được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử phát trường (FESEM, Hitachi) và thiết bị phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens D5000) với bước sóng $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1, Hình 2 và Hình 3 trình bày phổ huỳnh quang của vật liệu NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ được tổng hợp với sự tăng dần nồng độ Er³⁺ theo tỷ lệ % số mol lần lượt tương ứng là 1%; 2%; 3% kích thích tại bước sóng 980nm. Các vật liệu đều được ủ nhiệt ở 200°C trong thời gian 24 giờ.

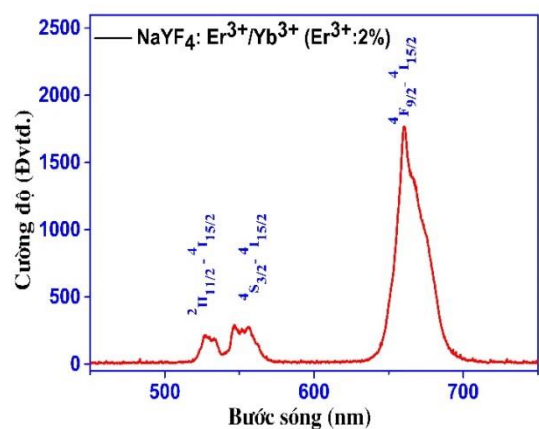


Hình 1. Phổ huỳnh quang của vật liệu NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺

Nhìn trên cả 3 hình cho thấy, phổ huỳnh quang của các mẫu đều có hiệu ứng phát

quang chuyển đổi ngược và có hình dạng tương tự nhau,. Quan sát các phổ nhận thấy có 2 vùng phát quang trong vùng khả kiến đó là vùng bước sóng từ 510 ÷ 570 nm với đỉnh phát quang màu xanh (520nm, 550nm) ứng với các chuyển dời $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ và vùng bước sóng từ 630 ÷ 680 với đỉnh phát quang màu đỏ (650nm) ứng với chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (650 nm) đặc trưng của ion Er³⁺. Đỉnh phát quang vùng đỏ chiếm ưu thế.

Sở dĩ hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược xảy ra ở các mẫu là do sau khi hấp thụ năng lượng kích thích tại bước sóng 980nm, ion Yb³⁺ từ mức $^2F_{7/2}$ sẽ chuyển lên mức $^2F_{5/2}$, truyền năng lượng cho ion Er³⁺ ở mức $^4I_{11/2}$. Tại mức này, ion Er³⁺ đồng thời hấp thụ hai loại năng lượng (của nguồn bơm và của ion Yb³⁺) và chuyển lên mức $^4F_{7/2}$, rồi hồi phục không phát xạ và hồi phục phát xạ về các mức năng lượng thấp hơn $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ và dịch chuyển phát xạ về mức cơ bản $^4I_{15/2}$. (Trên phổ chúng thể hiện ở các vùng phổ xanh và vùng đỏ). Quá trình truyền năng lượng từ Yb³⁺ (ở mức $^2F_{5/2}$) về cho Er³⁺ ($^4I_{11/2}$) phụ thuộc vào nồng độ Yb³⁺ và Er³⁺. Khi tăng nồng độ Er³⁺ thì tỉ lệ cường độ vùng đỏ / xanh sẽ tăng.

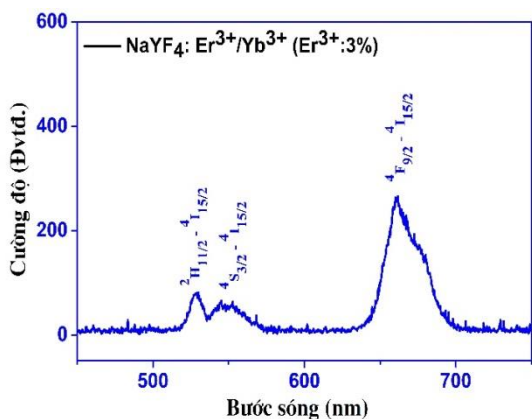


Hình 2. Phổ huỳnh quang của vật liệu NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺

Quan sát các phổ huỳnh quang tại Hình 1, Hình 2 nhận thấy: Khi tăng nồng độ pha tạp Er³⁺ lên 2%, cường độ phát quang chuyển

đổi ngược của vật liệu tăng lên (Hình 2). Tiếp tục tăng nồng độ pha tạp Er^{3+} lên 3% (Hình 3), cường độ phát quang của vật liệu lại giảm hơn so với mẫu ở nồng độ 2%.

Nguyên nhân giảm cường độ huỳnh quang khi tăng nồng độ Er^{3+} lên 3% này nhóm nghiên cứu cho rằng có thể do xuất phát từ hiệu ứng truyền năng lượng giữa các ion Er^{3+} xảy ra ở nồng độ cao. Mặt khác, có thể do các tâm phát quang Er^{3+} va chạm với nhau và mất năng lượng. Hay nói cách khác sự giảm cường độ huỳnh quang xảy ra do hiệu ứng dập tắt nồng độ [27, 28].

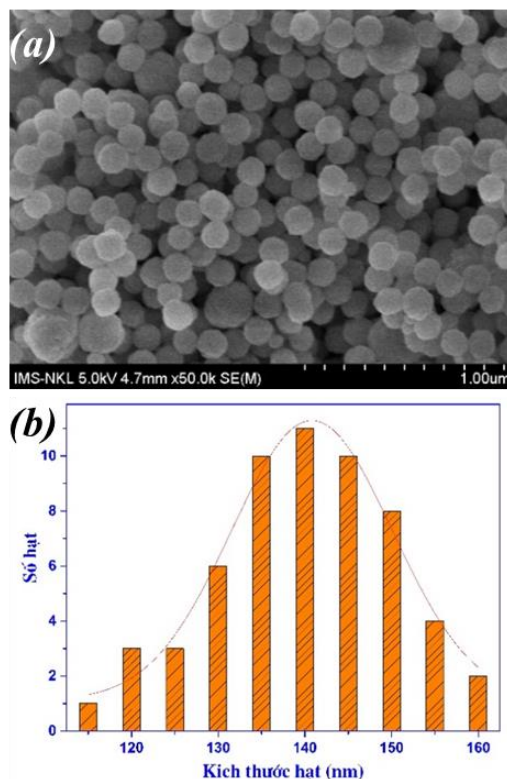


Hình 3. Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$:

Từ các đường phổ cho thấy, vật liệu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ở nồng độ Er^{3+} 2% có cường độ phát quang của là tốt nhất. Cụ thể, cường độ phát quang của vật liệu ở nồng độ Er^{3+} 2% tăng khoảng 1,5 lần so với vật liệu ở nồng độ Er^{3+} 1% và tăng khoảng 4,5 lần so với vật liệu ở nồng độ Er^{3+} 3%. Từ các kết quả thu được có thể thấy, mẫu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ với nồng độ Er^{3+} 2% có phát xạ vùng màu đỏ là thích hợp để lựa chọn cho các bước thực nghiệm ứng dụng cho y sinh [19].

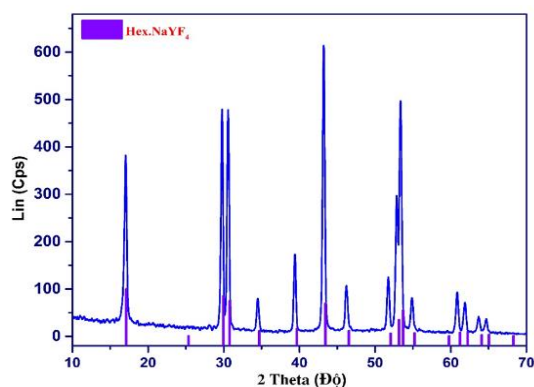
Để sử dụng được trong y sinh, ngoài tính chất phát quang tốt, cấu trúc ổn định, vật liệu phải có kích thước nano trong khoảng từ một đến vài trăm nm. Nhiều nghiên cứu cho thấy, ở kích thước này, chúng tương tự với các cấu trúc và tổ chức trong tế bào, cho

phép vật liệu xâm nhập vào tế bào một cách dễ dàng hơn, do đó có thể tương tác với tế bào hiệu quả hơn [16].



Hình 4. Ảnh FESEM (a) và phân bố kích thước hạt (b) của mẫu nano $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Kết hợp khảo sát tính chất phát quang, chúng tôi tiến hành khảo sát hình thái học và cấu trúc của vật liệu đã được tổng hợp. Hình 4 trình bày kết quả ảnh FESEM (a) và phân bố kích thước hạt (b) của vật liệu nano $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ với nồng độ Er^{3+} 2% ủ nhiệt tại 200°C , 24 giờ. Từ ảnh FESEM trên Hình 4a cho thấy vật liệu tổng hợp được có hình dạng hạt cầu, đường kính hạt nằm trong khoảng từ 100 nm đến 200 nm. Kết hợp với nghiên cứu sự phân bố kích thước hạt trong Hình 4b, có thể kết luận rằng, vật liệu dạng hạt cầu, phân bố khá đồng đều, các hạt tập trung nhiều ở kích thước trung bình với đường kính khoảng $130\text{nm} \div 150\text{nm}$. Do đó, các vật liệu có kích thước trong khoảng này hoàn toàn phù hợp để ứng dụng trong lĩnh vực y sinh.



Hình 5. Giảm đồ XRD của mẫu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Hình 5 là kết quả phân tích giảm đồ XRD của mẫu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ với nồng độ Er^{3+} 2% ủ tại 200°C , 24 giờ. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện ở các góc 2θ : $17,0^\circ$; $29,9^\circ$; $30,8^\circ$; $34,7^\circ$; $43,5^\circ$; $46,5^\circ$; $53,2^\circ$; $55,3^\circ$; $62,3^\circ$; $71,03^\circ$ và $86,7^\circ$ tương ứng trùng với vị trí các đỉnh của thể chuẩn JCPDS (28-1192) của pha tinh thể β - NaYF_4 (pha lục giác) trên thư viện ICDD. Ngoài ra, ở giảm đồ XRD của mẫu không thấy xuất hiện các đỉnh lạ của các tạp chất khác. Do đó, vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ kết tinh tinh thể có cấu trúc đơn pha β - NaYF_4 (pha lục giác).

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thông qua phương pháp thủy nhiệt. Đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Er^{3+} đến tính chất phát quang của vật liệu. Các vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ đều có hiệu ứng chuyển đổi ngược phát quang vùng đỏ. Kết quả cho thấy đã chọn được mẫu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ với nồng độ Er^{3+} thích hợp nhất là 2% số mol. Chúng có hình dạng hạt cầu với đường kính từ 100 nm đến 200 nm, vật liệu kết tinh tinh thể có cấu trúc đơn pha β - NaYF_4 (pha lục giác). Các kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy hệ vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ có triển vọng sử dụng làm công cụ xác định nhanh các mầm bệnh, tạo tiền đề cho ứng dụng trong y sinh.

Lời cảm ơn

Bài báo này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài ĐTDL.CN-26/23.

Tài liệu tham khảo

- [1] Micahael, X., et al, (2005). Quantum dots for live cells invivo imaging diagnostics. *Science*, **307**, 538-544.
- [2] Liu, R.S., (2017). Phosphors, upconversion nano particles, quantum dots and their applications, *Springer*.
- [3] Lin, J.H., Liou, H.Y., Wang, C.D., Tseng, C.Y., Lee, C.T., Ting, C.C., Kan, H.C., and Hsu, C.C, (2015). Giant Enhancement of Upconversion Fluorescence of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ Nanocrystals with Resonant Waveguide Grating Substrate. *ACS Photonics*, **2**(4), 530-536.
- [4] Huang, X., Han, S., Huang, W., and Liu, X., (2013). Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev*, **42**, 173-201.
- [5] Chitta, R. P., Resham, B., Sujata, P., Sujit, B., Priyabrata, M., and Debabrata, M., (2006). Inorganic Phosphate nanorods are a novel fluorescent label in cell biology. *J. of Nanobiotechnology*, **4**(11), 1-15.
- [6] Bao, J., Yu R., Zhang, J., Yang, X., D.Wang, Deng, J., Chen, J., and Xing, X., (2009). Controlled synthesis of terbium orthophosphate spindle-like hierarchical nanostructures with improved photoluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(16)**, 2388-2392.
- [7] Kompe, K et al., (2003). Green emitting $\text{CePO}_4: \text{Tb}@\text{LaPO}_4$ core/shell nanoparticle with 70% photoluminescence quantumyield. *Angew. Chem. Int. Edn*, **42**, 5513-5516.
- [8] Yu, L. and Liu, H.J., (2010). The progress of photoluminescent properties of rare earth ions doped phosphate on dimensional nanocrystals. *J. Nanomaterials*, **461309**, 1-6.
- [9] Choi, J., Burms, A.A., Williams, R.M., Zhou, Z., Flesken-nikin, A., Zipel, W.R.,

- Wiesner, U., Nikitin, A.Y., (2007). Core Shell silica nanoparticles as fluorescent labels for nanomedicine. *J. Bimed.Opt.*, **12**, 064007.
- [10] Zheng, W., Huang, P., Tu, D., Ma, E., Zhuab, H., and Chen, X., (2015). Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 1379-1415.
- [11] DaCosta, M.V., Doughan, Han, S., Y., and Krull, U.J., (2014). Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Anal. Chim. Acta*, **832**, 1-33.
- [12] Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y., and Li F., (2015). Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem. Rev.*, **115**, 395-465.
- [13] Chinen, A.B., Guan, C.M., Ferrer, J.R., Barnaby, S.N., Merkel, T.J., and Mirkin, C.A., (2015). Nanoparticle Probes for the Detection of Cancer Biomarkers, Cells, and Tissues by Fluorescence. *Chem Rev*, **115**(19), 10530-10574.
- [14] Chen, G., Ågren, H., Ohulchanskyya, T.Y., and Prasad, P.N., (2015). Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 1680-1713.
- [15] Niu, N., He, F., Gai S., Li, C., Zhang, X., S. Huang, and Yang, P., (2012). Rapid microwave reflux process for the synthesis of pure hexagonal $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \frac{1}{4} \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) and its enhanced UC luminescence. *J. Mater. Chem.*, **22**, 21613.
- [16] Zhang, J., Mi, Wu, C., , H., Huang, H., Mao, C., and Xu S., (2012). Synthesis of $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er/Gd}$ up-conversion luminescent nanoparticles and luminescence resonance energy transfer-based protein detection. *Analytical Biochemistry*, **421**, 673-679.
- [17] Huang, M., Wang, L., Zhang, X., J. Zhou, and L. Liu, (2017). Synthesis and Characterization of Folic Acid Labeled Upconversion Fluorescent Nanoprobes for in vitro Cancer Cells Targeted Imaging. *Brief Reports*, **15**(5), 1-9.
- [18] He, E., Zheng, H., W. Gao, Tu, Y., Lu, Y., Li, G., (2013). Investigation of upconversion and downconversion fluorescence emissions from $\beta\text{-NaLn}_2\text{F}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Ln}_2^{3+}$ ($\text{Ln}_1 = \text{Y, Lu}$; $\text{Ln}_2 = \text{Er, Ho, Tm, Eu}$) hexagonal disk system. *Materials Research Bulletin*, **48**(9), 3505-3512.
- [19] Li, W., Hu, L., Chen. W., Sun, S., Guzik, M., Boulon, G., (2022). Enhanced red up-conversion of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ microcrystals for bio-imaging applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **926**, 166743.
- [20] Abbasi-Moayed S., Bigdeli A., and M. R. Hormozi-Nezhad, (2020). Application of $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er/Tm}$ UCNPs in Array-Based Sensing of Neurotransmitters: From a Single Particle to a Multichannel Sensor Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, **47**, 52976–52982.
- [21] Vera, V. T., Golzalez, D. M., Ramos, D. J. R., Igalla, A., Laurenti M., Caceres, R. C., Cabarcos, E. L., Díaz, E., Retama, J. R., S. Melle, and Calderón. O. G., (2021). The effects of dopant concentration and excitation intensity on the upconversion and downconversion emission processes of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, **9**, 8902-8911.
- [22] Nguyễn Quang Liêm, (2014). Châm lượng tử bán dẫn và triển vọng ứng dụng. *Tạp chí khoa học công nghệ Việt Nam*, **8**, 100-107.
- [23] Nguyễn Hải Yến, Phạm Thu Nga, Vũ Đức Chính và các cộng sự, (2014). Các châm lượng tử hợp kim ba thành phần CdZnSe/ZnSeS : đặc trưng cấu trúc, tính chất quang và ứng dụng trong cảm biến sinh học. *Tạp chí khoa học công nghệ Việt Nam*, **52**(3C), 390-396.
- [24] Tran Thu Huong, Le Thi Vinh, Hoang Thi Khuyen, Le Dac Tuyen, Nguyen Duc Van, Do Thi Thao and Ha Thi Phuong, (2023). Synthesis and In Vitro Testing of $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}@\text{silica-NH-GDA-IgG}$ Bio-Nano Complexes for Labelling MCF-7 Breast Cancer Cells. *Molecules* 2023, **280** (28), 1-10.
- [25] Ha Thi Phuong, Tran Thu Huong, Hoang Thi Khuyen, Le Thi Vinh, Do Thi Thao, Nguyen Thanh Huong, Pham Thi Lien

and Le Quoc Minh, (2019). Synthesis and structural characterization of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ @silica-N=Folic acide nanophosphors for bioimaging. *Journal of Rare earth*, **37(11)**, 1183-1187.

[26] Lam Thi Kieu Giang, Tran Ngoc Dat, Tran Thu Huong, Tran Kim Anh, Nguyen Thanh Binh, and Le Quoc Minh, (2012). Fabrication and characterization of the colloidal upconversion nanoluminophores with core shell structures based on the

$\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Adv. Mater. Scien. Nanotechnology*, **5**, 132-13.

[27] Shionoya, S. and Yen, W.M., (1999). *Phosphor Handbook*, Boca Raton, Boston, London : CRC Press, cop.

[28] Phan Văn Thích, Nguyễn Đại Hưng, (2004). *Huyền Quang*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.