

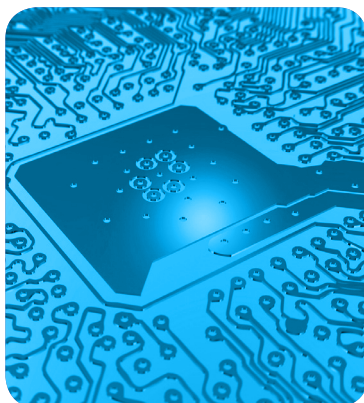
# MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias  
/ 14-15

Materiales  
Avanzados



excelencia Campus Internacional  
UAM  
CSIC+



**Determinación  
de la orientación  
de atrapamiento  
óptico de  
nanocilindros de  
 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$   
a través de su  
emisión polarizada**  
*Lucía Labrador Páez*



# Determinación de la orientación de atrapamiento óptico de nanocilindros de $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ a través de su emisión polarizada.

**Lucía Labrador Páez**

lucia.labrador@estudiante.uam.es

Trabajo Fin de Máster - Máster en Materiales Avanzados, especialidad en Fotónica  
Universidad Autónoma de Madrid - Junio de 2015

Tutora: Patricia Haro González (Fluorescence Imaging Group, Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid).

## Resumen

Se determina la orientación de los nanocilindros al ser atrapados ópticamente mediante el análisis de la anisotropía en la polarización de su emisión. Se caracteriza este fenómeno a través del cociente de las intensidades de picos de emisión con altos factores de polarización. La determinación de la orientación es crucial para la manipulación precisa de las nanopartículas atrapadas. Además, esta técnica es de gran utilidad en el caso de nanopartículas que no pueden ser visualizadas. Finalmente se encuentra que los nanocilindros se disponen de forma paralela al haz de atrapamiento.

## Palabras clave

Atrapamiento óptico; Emisión polarizada de forma anisótropa; Nanocilindro;  $\text{NaYF}_4$ .

## Abreviaturas

NA: apertura numérica

NP: nanopartícula

EPA: emisión polarizada de forma anisótropa

NC: nanocilindro

UC: up-conversion

## 1. Introducción

La técnica de atrapamiento óptico permite la manipulación de objetos a escala micro y nanométrica utilizando un haz láser, que es focalizado por un objetivo de microscopio de alta apertura numérica (NA). Fue usada por primera vez por Ashkin *et al.* en 1986 [1]. Desde entonces se ha empleado en campos tan diversos como la manipulación intracelular [2] o la fabricación de dispositivos miniaturizados [3]. Permite la manipulación precisa (tanto traslación como rotación [4]) y sin contacto de los objetos atrapados, que deben tener un índice de refracción mayor que el del medio circundante.

Cuando se atrapan elementos con dimensiones mucho mayores que la longitud de onda del haz láser empleado, el atrapamiento óptico se puede explicar desde la perspectiva de la

óptica geométrica. Los fotones, con su correspondiente momento lineal, sufren refracción al incidir sobre el objeto atrapado. En consecuencia, se produce un cambio de momento del fotón. Esto origina una fuerza de reacción del elemento atrapado, que se opone al empuje que ejercen los fotones sobre él. Estas dos fuerzas compiten y, en el equilibrio entre ambas, el objeto queda atrapado [5-7]. Sin embargo, cuando se quiere explicar el atrapamiento de objetos con dimensiones mucho menores que la longitud de onda del haz de atrapamiento, se debe hacer desde la teoría del electromagnetismo. Se considera el objeto atrapado como un dipolo puntual inducido moviéndose en un campo electromagnético no homogéneo. El objeto es atraído hacia la trampa óptica por una fuerza debida al alto gradiente del campo electromagnético producido por el haz láser focalizado. Por otra parte, la presión de radiación que ejercen los fotones al sufrir scattering en el objeto atrapado, lo desestabiliza. En el equilibrio entre el empuje de estas dos fuerzas, el objeto permanece atrapado [6-8].

La técnica de atrapamiento óptico se ha empleado para manipular individualmente objetos con diferentes geometrías: esferas [9], cilindros [3], discos [10]... Sin embargo, no se han realizado estudios para conocer la orientación de estos

objetos en la trampa óptica. La determinación de la orientación de los mismos permitiría manipularlos de forma más precisa, además de poder relacionar sus propiedades con la manera en la que están orientados.

Debido al hecho de que las nanopartículas (NPs) generalmente no pueden resolverse en imagen, se necesita una alternativa para la determinación de su orientación. Para ese fin, se puede emplear la emisión polarizada de forma anisótropa (EPA) que presentan algunas NPs [11-16]. Este fenómeno consiste en que sus espectros de emisión varían con el ángulo de polarización de la luz. La EPA ha sido estudiada desde hace años en NPs semiconductoras [11-13]. Sin embargo, son pocos los trabajos que han estudiado la EPA de una NP dieléctrica dopada con iones lantánidos [14-16]. En este estudio se han manipulado ópticamente nanocilindros (NCs) de  $\text{NaYF}_4$  dopados con iones  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

El  $\text{NaYF}_4$ , en su fase cristalina hexagonal, es una de las matrices más eficientes para la luminiscencia de iones lantánidos y en especial para procesos de *upconversion* (UC) de fotones desde infrarrojo cercano a visible. Los procesos de UC consisten en la absorción de varios fotones de baja energía y la posterior emisión de un fotón de mayor energía [9, 14, 16-24]. Esto permite, por ejemplo, visualizar las NPs por su luminiscencia visible al ser atrapadas ópticamente con un haz láser de infrarrojo.

La matriz de  $\text{NaYF}_4$  dopada con iones lantánidos es un material polivalente. Se ha caracterizado como sensor de temperatura [25], codificador óptico [20], biodetector [21] y para producir imagen por fluorescencia [24], entre otros. Recientemente se ha llevado a cabo el atrapamiento óptico de NPs de  $\text{NaYF}_4$  dopado con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [9].

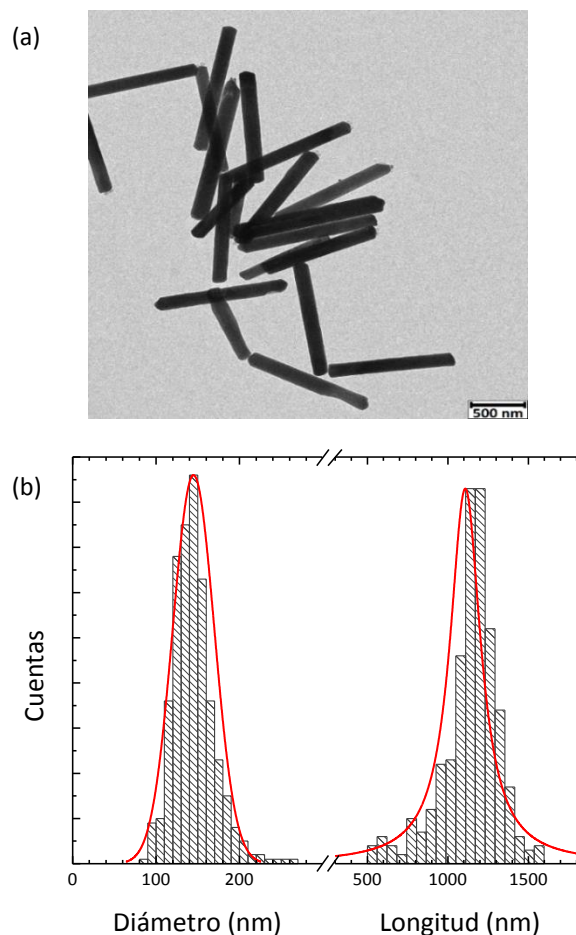
El propósito de este trabajo es estudiar la orientación en la que se encuentran los NCs al ser atrapados ópticamente a través del análisis de su EPA.

## 2. Métodos experimentales

Los NCs de  $\text{NaYF}_4$  fueron sintetizados siguiendo una variante del método de síntesis hidrotermal que emplea microondas como fuente

de calor (*microwave flash heating*). Los NCs fueron dopados con un 2 % de  $\text{Er}^{3+}$  y un 20 % de  $\text{Yb}^{3+}$  [22].

Las dimensiones de los NCs se determinaron a partir de las distribuciones de diámetros y longitudes de los mismos (Fig. 1b), que a su vez se obtuvieron de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (Fig. 1a).

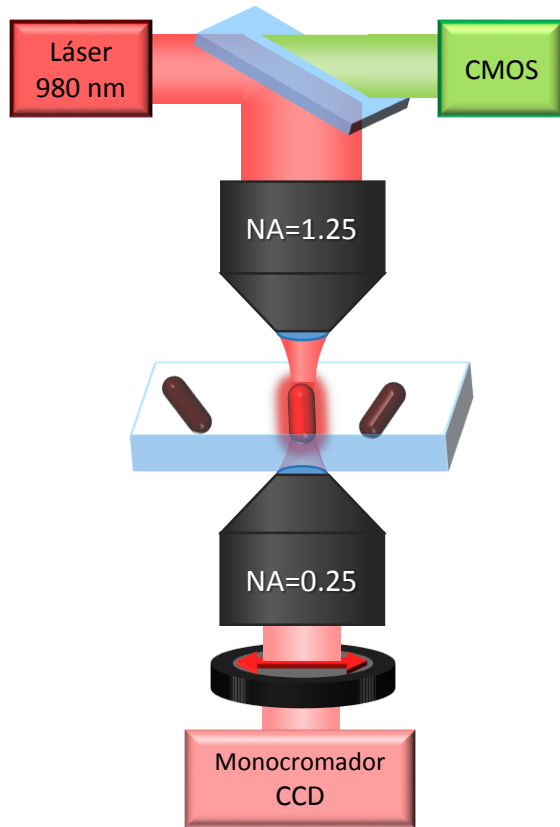


**Fig. 1.** (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de los NCs. (b) Distribución de tamaños de los NCs.

Durante el estudio de la utilización de la EPA para determinar la orientación de los NCs en la trampa óptica se emplearon los NCs en dispersión acuosa ( $1.5 \cdot 10^{10}$  NPs/cm<sup>3</sup>) y un microcanal de 100  $\mu\text{m}$  de alto y 5 mm de ancho. Se sonicó antes de cada experimento para evitar aglomeraciones y facilitar el atrapamiento de un único NC. Para la caracterización inicial de la EPA se depositaron los NCs sobre un portaobjetos.

El equipo experimental empleado para el atrapamiento óptico de los NCs y el análisis de su luminiscencia se representa de forma esquemática

en la Fig. 2. El atrapamiento y la excitación se realizaron mediante un láser de diodo de longitud de onda 980 nm, que se encuentra acoplado a una fibra óptica monomodo, permitiendo la entrada de la radiación en el sistema experimental. El haz láser se expande usando un telescopio x2 para que cubra por completo la entrada del objetivo de microscopio de inmersión 100x de NA=1.25, que lo focaliza para constituir la trampa óptica. La luminiscencia del objeto atrapado se detecta con una cámara CMOS y se analiza con un monocromador con CCD. La colocación de un polarizador en detección permite estudiar la variación de la intensidad de emisión con el ángulo de la polarización.



**Fig. 2.** Diagrama del equipo experimental de atrapamiento óptico y medida de luminiscencia.

La fuerza que ejerce la trampa óptica sobre el objeto atrapado es igual en magnitud a la fuerza de arrastre máxima que soporta el objeto atrapado al ser desplazado en un fluido [26]. Por lo tanto, la fuerza de la trampa óptica se determinó midiendo la velocidad máxima de arrastre soportada por el objeto atrapado,  $v$ , para diversas potencias del haz de atrapamiento. La fuerza experimentada por un

NC atrapado,  $F$ , se puede calcular mediante la Ec. (1), propuesta Gao *et al.* [27] para un NC de características similares a los estudiados.

$$F = \frac{2\pi\eta Lv}{\ln\left(\frac{L}{D/2}\right) - \frac{1}{2}} \quad (1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del medio circundante y  $L$  y  $D$  son la longitud y diámetro del NC, respectivamente.

Para poder comparar la fuerza de una trampa óptica con los valores obtenidos en otros trabajos, se define la constante de fuerza de atrapamiento como la fuerza que ejerce la trampa óptica sobre el objeto atrapado por unidad de longitud y de potencia. Este parámetro se puede estimar mediante la Ec. (2) [28].

$$K = \frac{2|\alpha|\sqrt{e}}{\pi n_m^2 W_L^4 c} \quad (2)$$

donde  $n_m$  es el índice de refracción del medio circundante al objeto atrapado,  $W_L$  es el radio mínimo de la trampa óptica y  $\alpha$  es la polarizabilidad del NC, dada por

$$\alpha = 3V \frac{n_{NC}^2 - n_m^2}{n_{NC}^2 + 2n_m^2} \quad (3)$$

siendo  $V$  es el volumen del NC y  $n_{NC}$  su índice de refracción.

### 3. Resultados y discusión

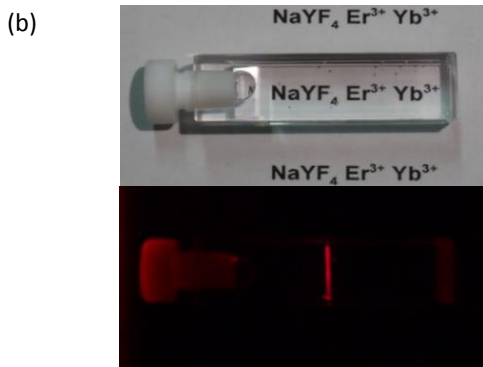
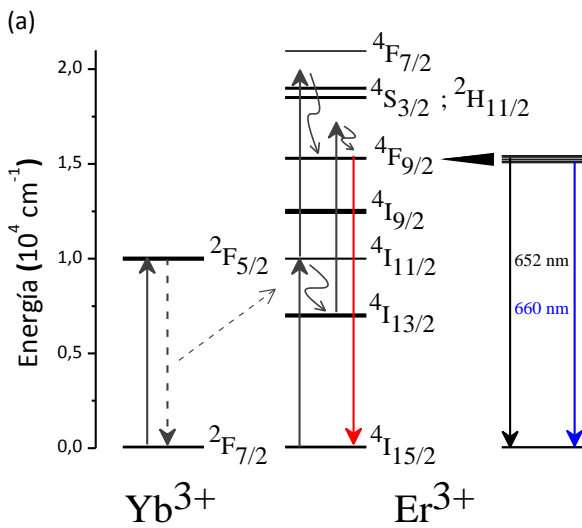
De la distribución de tamaños de los NCs (Fig. 1b) se ha obtenido que las dimensiones medias de los mismos son 145 nm de diámetro, con una dispersión del 17 %, y 1110 nm de longitud, con una dispersión del 21 %.

Para comenzar con el estudio de la EPA de los NCs, se ha analizado la emisión de NCs depositados en un portaobjetos. La excitación en 980 nm hace posibles los procesos de UC, como se ve en el diagrama de niveles de energía de la Fig. 3a. Esto ha permitido observar a los NCs atrapados a través de su emisión en el visible. Se analizó la EPA en la banda de 660 nm (rojo) (ver Fig. 3b y Fig. 4a), correspondiente a la transición entre los niveles  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del ion  $Er^{3+}$  (ver Fig. 3a, en la que se proponen dos formas posibles de excitación del nivel  $^4F_{9/2}$  por transferencia de energía y UC [22]).



Esa banda de emisión es la más intensa en el caso de los NCs estudiados por no tener éstos un recubrimiento de ligandos [23].

**Fig. 3.** (a) Diagrama de niveles de la excitación del Er<sup>3+</sup>



mediante transferencia de energía y de su emisión por UC, donde se señalan las emisiones correspondientes a los picos de interés. (b) Imágenes ópticas de los NCs de NaYF<sub>4</sub> en dispersión acuosa y de su emisión en el rojo (660 nm) al ser excitados con un haz láser de 980 nm.

La EPA de los NCs se ha estudiado a través de la variación de los espectros de emisión con el ángulo de polarización. En la Fig. 4a se encuentran los espectros de emisión correspondientes a la polarización paralela y perpendicular a un NC depositado en un portaobjetos. Zhou *et al.* [14] proponen caracterizar este fenómeno atendiendo a la variación de la intensidad de los picos de emisión con el ángulo de polarización. Para ello se emplea el parámetro factor de polarización,  $\rho$ , que se define a partir de las intensidades de emisión máxima y mínima:

$$\rho = \frac{I_{m\acute{a}x} - I_{m\acute{i}n}}{I_{m\acute{a}x} + I_{m\acute{i}n}} \quad (4)$$

Un factor de polarización  $\rho=1$  indica que se trata de luz polarizada linealmente y  $\rho=0$  que no está polarizada. Aplicando este criterio a los espectros de la Fig. 4a, se encontró que los picos de 652 y 660 nm presentaban factores de polarización altos (ver Fig. 4b y Tabla 1). Sin embargo, la intensidad puede cambiar de la toma de un espectro a otro por razones distintas a la variación del ángulo de la polarización analizado. Además, en la Fig. 4a se ve cómo la intensidad relativa de los picos con factores de polarización altos (652 nm y 660 nm) varía según el ángulo de la polarización analizado. Por estos motivos, se ha caracterizado la EPA de los NCs a través del cociente de las intensidades de dos picos de emisión que presenten factores de polarización altos. Se ha definido el cociente de intensidades,  $C$ , como

$$C = \frac{I_{660 \text{ nm}}}{I_{652 \text{ nm}}} \quad (5)$$

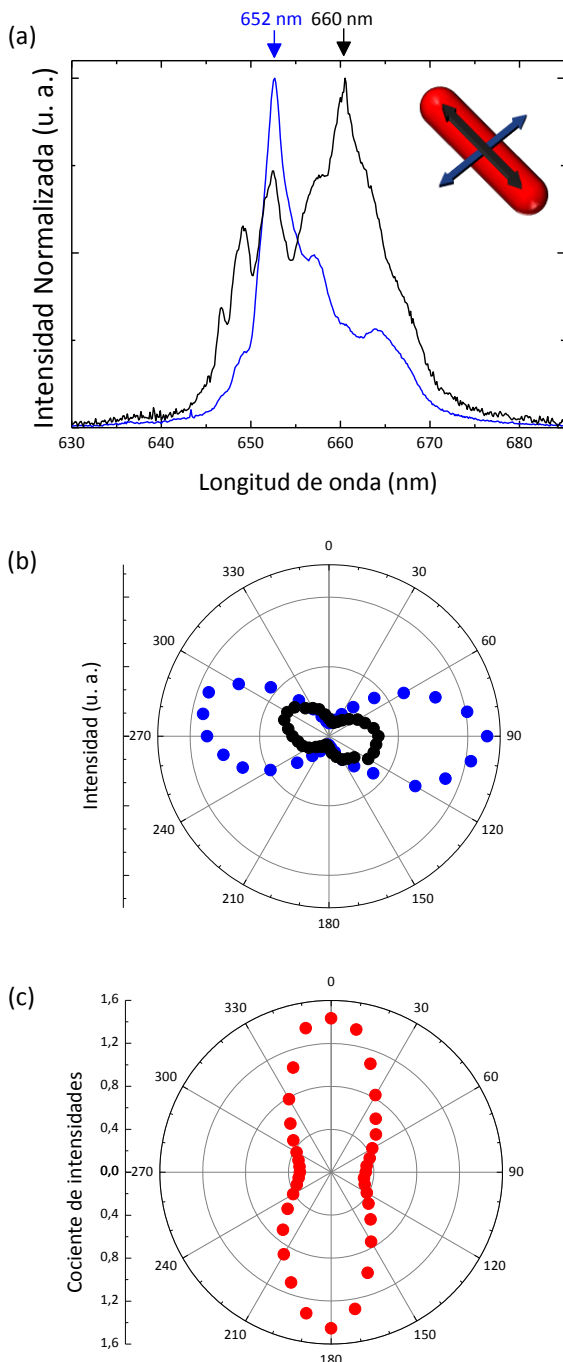
**Tabla 1.** Resultados obtenidos del análisis de la EPA de los NCs.

Estado del NC	Parámetro analizado		
	Factor de polarización		Variación del cociente de intensidades
	$\rho_{652 \text{ nm}}$	$\rho_{660 \text{ nm}}$	$\Delta C$
NC depositado	0.90	0.69	1.16
NC atrapado ópticamente	0.30	0.24	0.56
Dispersión acuosa de NCs	0.21	0.20	0.03

A partir de los datos experimentales de las intensidades de los picos de interés (Fig. 4b), se ha obtenido el parámetro  $C$  para cada ángulo de la polarización (ver Fig. 4c). En la Tabla 1 se incluye el valor de la variación de  $C$ . Además, se ha comprobado que la dirección de los lóbulos de la Fig. 4c coincide con la orientación del NC analizado.

A continuación, se realizaron los experimentos de atrapamiento óptico de los NCs en dispersión acuosa. En la Fig. 5a se muestra cómo la intensidad de luminiscencia en la trampa óptica aumenta de forma escalonada con el tiempo, es decir, cómo los

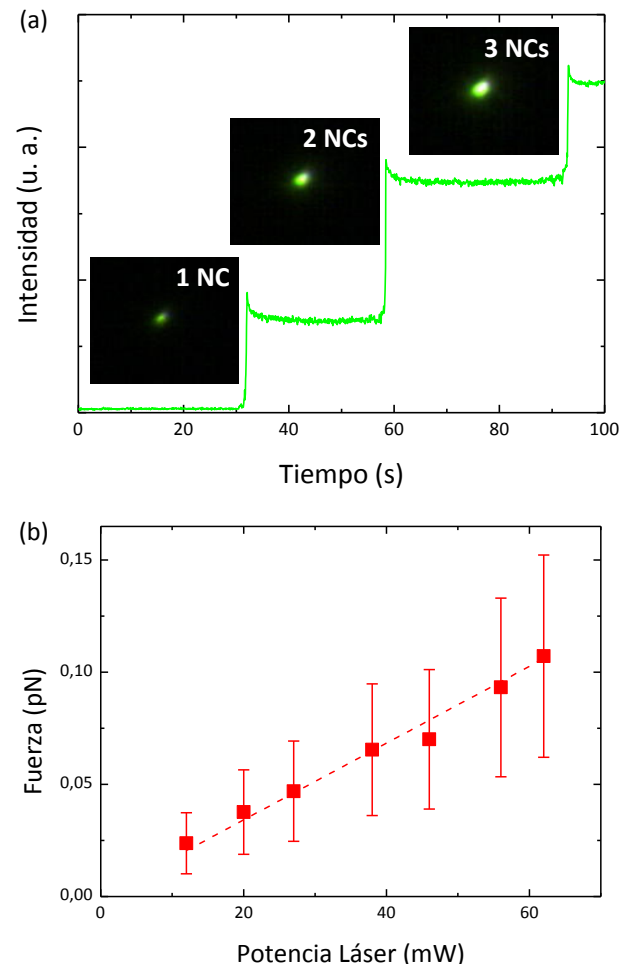
NCs se atrapan individualmente y de forma secuencial. Esto demuestra que se puede atrapar un único NC [9]. La concentración de la dispersión acuosa se ajustó para evitar que se atrapara más de un NC durante los experimentos de análisis de la EPA de un único NC atrapado.



**Fig. 4.** (a) Espectros de emisión con polarización paralela ( $0^\circ$ ) (negro) y perpendicular al NC ( $90^\circ$ ) (azul), como se esquematiza en el diagrama. Se señalan los picos de interés: 652 nm y 660 nm. (b) Intensidad de emisión de los picos de interés de un NC depositado en función del ángulo de polarización (652 nm (azul) y 660 nm (negro)). (c) Cociente de las intensidades de emisión de un NC depositado en función del ángulo de polarización.

La fuerza ejercida por la trampa óptica sobre un NC se halló siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2. Se midió la velocidad máxima de arrastre soportada por el NC en función de la potencia del haz láser. A partir de esos datos experimentales, se calculó la fuerza mediante la Ec. (1) (ver Fig. 5b).

Con el fin de poder comparar los resultados de la fuerza de la trampa óptica con los de la literatura, se ha calculado la constante de fuerza de atrapamiento a partir de los resultados experimentales de la Fig. 5b, obteniéndose  $K=2.2 \pm 0.4 \text{ fN/nmW}$ . Mediante la Ec. (2), se puede estimar de forma teórica este parámetro. Tomando el índice de refracción del  $\text{NaYF}_4$  como  $n_{\text{NC}}=1.48$  [29], se ha obtenido un valor de la constante de fuerza  $K=22 \text{ fN/nmW}$ . Bareil *et al.* [30] obtuvieron una



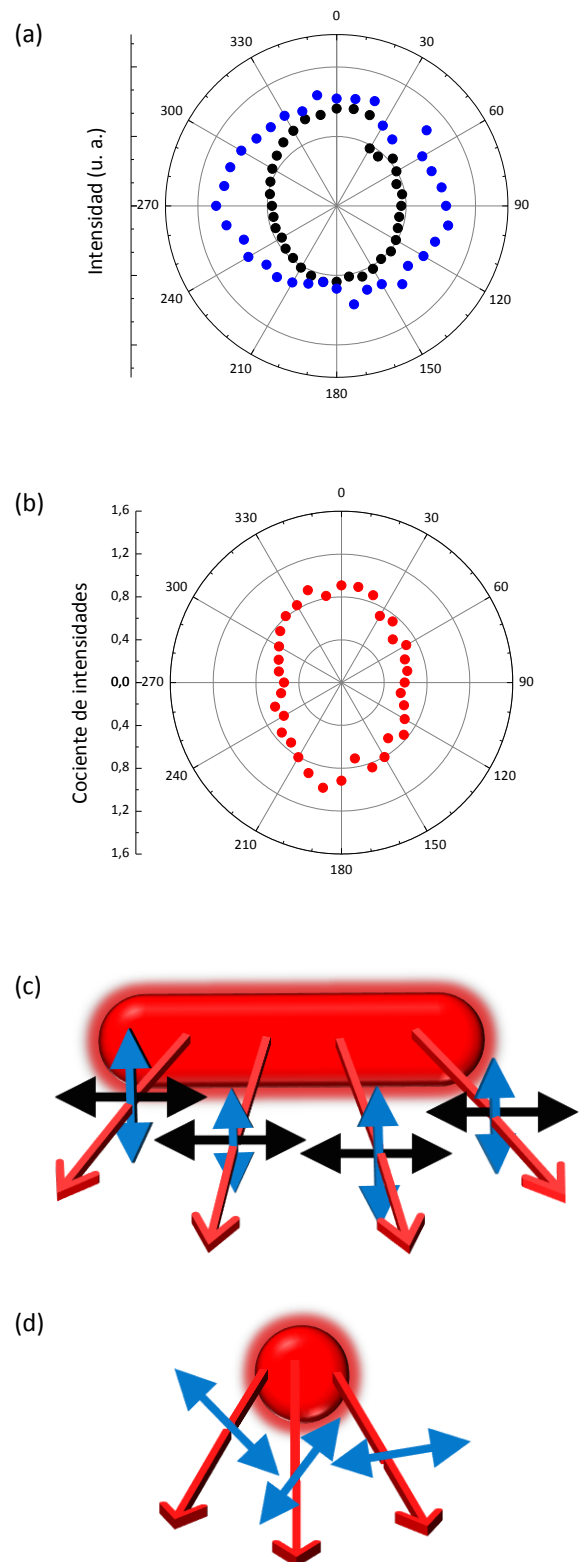
**Fig. 5.** (a) Evolución temporal de la intensidad de luminiscencia en la trampa óptica durante el atrapamiento secuencial de NCs. Se incluyen imágenes ópticas de la luminiscencia en la trampa óptica al incorporarse cada NC. (b) Fuerza de atrapamiento en función de la potencia láser (Objetivo de  $\text{NA}=0.80$ ).

constante de fuerza  $K=65 \text{ fN/nmW}$  a través de simulaciones del atrapamiento de NCs de dimensiones e índice de refracción similares a los utilizados y en las mismas condiciones de atrapamiento. Este resultado está en buen acuerdo con el valor calculado para  $K$ . Sin embargo, el resultado experimental es un orden de magnitud menor que esos valores. Esto sugiere que el equipo experimental de atrapamiento podría ser optimizado para incrementar la fuerza de la trampa óptica.

Al analizar la emisión de los NCs cuando están atrapados, se ha observado que sus espectros de emisión no varían de forma significativa con el ángulo de polarización. Consecuentemente, se han obtenido valores bajos para los factores de polarización de los picos de interés (ver Fig. 6a y Tabla 1) y una variación del cociente de las intensidades menor (ver Fig. 6b y Tabla 1).

En la literatura se proponen diferentes causas para la EPA [11, 12, 15]. En el caso de NCs con radio menor que la longitud de onda de atrapamiento, constante dieléctrica menor que la del medio circundante y bajo excitación no polarizada, Ruda *et al.* [11] proponen como causa a la diferencia entre los campos electromagnéticos paralelos o perpendiculares al NC. Esto es a su vez originado por el contraste de constantes dieléctricas entre el NC y el medio que lo rodea. En consecuencia, se crea un campo eléctrico de alta frecuencia confinado en el NC con dirección predominante de polarización de la emisión paralela al NC, lo que causa la EPA de los mismos [11, 15]. Los NCs atrapados cumplen estas condiciones. Por lo tanto, este fenómeno permite explicar por qué se observan variaciones de las intensidades de los picos de interés con el ángulo de polarización y por qué éstas son diferentes dependiendo de si el NC está o no atrapado.

En la Fig. 6c se representa la polarización de la emisión de un NC cuando se observa su emisión en direcciones perpendiculares al mismo, es decir, cuando está situado horizontalmente. En este caso, la luz tiene una componente paralela al NC y otra perpendicular. Se observará una u otra según el ángulo de la polarización analizado. Esto permitirá conocer la orientación del NC en el plano, porque en esa dirección el cociente de intensidades será

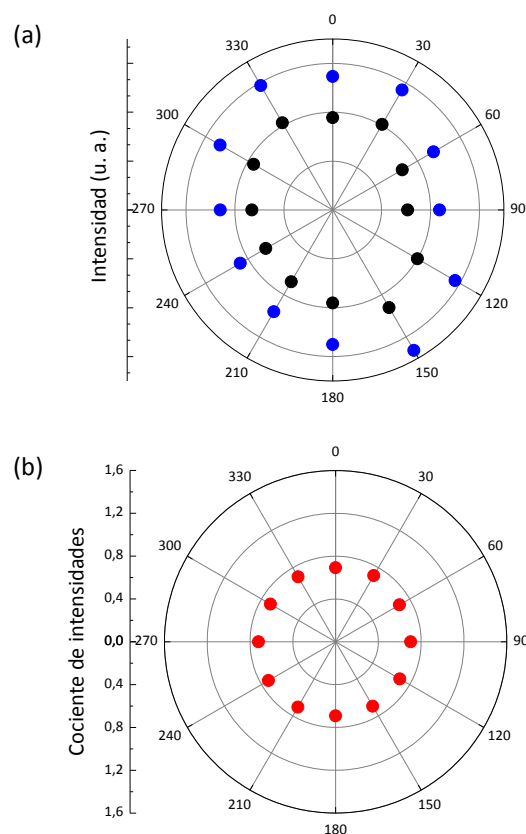


**Fig. 6.** (a) Intensidad de emisión de los picos de interés de un NC atrapado en función del ángulo de polarización (652 nm (azul) y 660 nm (negro)). (b) Cociente de las intensidades de emisión de un NC atrapado en función del ángulo de polarización. (c) Esquema de la polarización de la luz emitida por un NC en direcciones perpendiculares al mismo. (d) Esquema de la polarización de la luz emitida por un NC en direcciones paralelas al mismo.

máximo (se recoge toda la emisión con polarización paralela al NC). Sin embargo, cuando se analiza la polarización de la emisión de un NC por sus extremos (ver esquema en la Fig. 6d), sólo se encuentra la polarización perpendicular al NC y no se observan cambios en los espectros con el ángulo de la polarización. Esto se debe a que la polarización paralela al NC no puede propagarse en la dirección del mismo. Este es el caso de un NC atrapado ópticamente. Al colocarse paralelo a la dirección de propagación del láser, no se observan cambios en los espectros con el ángulo de polarización. En consecuencia, no se obtiene una forma lobular en la variación de la intensidad con el ángulo de polarización.

Para confirmar que la emisión de un NC atrapado está polarizada de forma isótropa, se ha estudiado la polarización de la emisión de una dispersión acuosa de NCs. En dispersión acuosa, los NCs estarán orientados en direcciones aleatorias. Entonces, la componente de polarización paralela a cada NC estará repartida de forma isótropa, y no se observarán cambios en los espectros con el ángulo de polarización. En la Fig. 7a se presenta la variación de las intensidades de los picos de interés y en la Fig. 7b, el cociente de las mismas en función del ángulo de polarización. Los resultados obtenidos del análisis de estos datos se recogen en la Tabla 1. La variación del cociente de intensidades es despreciable. Esto permite calificar a este parámetro como adecuado para la caracterización de la EPA, pues es superior a la unidad para la EPA y aproximadamente nulo cuando se trata de emisión polarizada de forma isótropa.

Al comparar el valor obtenido para  $\Delta C$  en los diferentes experimentos, se puede comprobar que  $\Delta C$  de un NC atrapado es ligeramente superior al valor esperado. Esto se ha atribuido a que el diámetro de la trampa óptica en ese experimento es 7 veces mayor que el del NC atrapado, por lo cual éste puede oscilar en la trampa. Esto ocasiona que al detectar la luminiscencia del mismo se obtenga una pequeña contribución de la polarización paralela al NC y que, en consecuencia, la variación del cociente de intensidades aumente.



**Fig. 7.** (a) Intensidad de emisión de los picos de interés de una dispersión acuosa de NCs en función del ángulo de polarización (652 nm (azul) y 660 nm (negro)). (b) Cociente de las intensidades de emisión de los picos de interés de una dispersión acuosa de NCs en función del ángulo de polarización.

#### 4. Conclusiones

Se ha comprobado que se puede determinar la orientación de los NCs mediante el análisis de la anisotropía en la polarización de su emisión. Haciendo uso de la técnica de atrapamiento óptico se ha demostrado que el grado de anisotropía en la polarización de la emisión depende de la orientación del nanocilindro con respecto a la detección. También se ha confirmado que el cociente de intensidades entre picos de emisión con altos factores de polarización es un parámetro adecuado para caracterizar este fenómeno. Este parámetro permite determinar si el nanocilindro se sitúa paralelo o perpendicular a la dirección en la que se detecta la luminiscencia y, además, conocer la orientación de los nanocilindros cuando están dispuestos perpendicularmente. Se concluyó que los nanocilindros de  $\text{NaYF}_4$  se orientan de forma paralela al haz láser al ser atrapados ópticamente.



## Bibliografía

1. Ashkin, A., et al., *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*. Opt. Lett., 1986. **11**(5): p. 288-290.
2. Ashkin, A. and Dziedzic, J., *Internal cell manipulation using infrared laser traps*. P. Natl. A. Sci. USA, 1989. **86**(20): p. 7914-7918.
3. Pauzauskie, P.J., et al., *Optical trapping and integration of semiconductor nanowire assemblies in water*. Nat. Mater., 2006. **5**(2): p. 97-101.
4. Friese, M., et al., *Optical alignment and spinning of laser-trapped microscopic particles*. Nature, 1998. **394**(6691): p. 348-350.
5. Ashkin, A., *Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime*. Biophys. J., 1992. **61**(2): p. 569.
6. Molloy, J.E. and Padgett, M.J., *Lights, action: optical tweezers*. Contemp. Phys., 2002. **43**(4): p. 241-258.
7. Neuman, K.C. and Block, S.M., *Optical trapping*. Rev. Sci. Instrum., 2004. **75**(9): p. 2787-809.
8. Bendix, P.M., et al., *Optical trapping of nanoparticles and quantum dots*. IEEE J. Sel. Top. Quant. Electronics, 2014. **20**(3): p. 15-26.
9. Haro-Gonzalez, P., et al., *Optical trapping of NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> upconverting fluorescent nanoparticles*. Nanoscale, 2013. **5**(24): p. 12192-9.
10. Cheng, Z. and Nieves, A. *Manipulation of microdisks in laser tweezers*. Proceedings of SPIE. 2004.
11. Ruda, H.E. and Shik, A., *Polarization-sensitive optical phenomena in semiconducting and metallic nanowires*. Phys. Rev. B, 2005. **72**(11).
12. Wang, J., et al., *Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires*. Science, 2001. **293**(5534): p. 1455-1457.
13. Ohno, S., et al., *Optical anisotropy and photoluminescence polarization in single InAlAs quantum dots*. Appl. Phys. Lett., 2011. **98**(16): p. 161912.
14. Zhou, J., et al., *Ultrasensitive polarized up-conversion of Tm(3+)-Yb3+ doped beta-NaYF<sub>4</sub> single nanorod*. Nano Lett., 2013. **13**(5): p. 2241-6.
15. Dong, G., et al., *Controllable Synthesis and Peculiar Optical Properties of Lanthanide-Doped Fluoride Nanocrystals*. ChemPlusChem, 2014. **79**(4): p. 601-609.
16. Chen, P., et al., *Polarization modulated upconversion luminescence: single particle vs. few-particle aggregates*. Nanoscale, 2015. **7**(15): p. 6462-6.
17. Suyver, J.F., et al., *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>*. J. Lumin., 2006. **117**(1): p. 1-12.
18. Yu, S., et al., *A synthesis and up-conversion photoluminescence study of hexagonal phase NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanoparticles*. CrystEngComm., 2013. **15**(46): p. 10100.
19. Liu, X., et al., *Probing the nature of upconversion nanocrystals: instrumentation matters*. Chem. Soc. Rev., 2015. **44**(6): p. 1479-508.
20. Zhang, Y., et al., *Multicolor barcoding in a single upconversion crystal*. J. Am. Chem. Soc., 2014. **136**(13): p. 4893-6.
21. Zheng, W., et al., *Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection*. Chem. Soc. Rev., 2015. **44**(6): p. 1379-415.
22. Wawrzynczyk, D., et al., *Microwave-assisted synthesis and single particle spectroscopy of infrared down-and visible up-conversion in Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> co-doped fluoride nanowires*. J. Mater. Chem. C, 2015. **3**(20): p. 5332-5338.
23. Bogdan, N., et al., *Synthesis of ligand-free colloiddally stable water dispersible brightly luminescent lanthanide-doped upconverting nanoparticles*. Nano Lett., 2011. **11**(2): p. 835-40.
24. Vetrone, F., et al., *Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles*. Nanoscale, 2010. **2**(4): p. 495-498.
25. Vetrone, F., et al., *Temperature sensing using fluorescent nanothermometers*. ACSnano, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
26. Williams, M.C., *Optical tweezers: measuring piconewton forces*. Biophysics Textbook Online: <http://www.biophysics.org/btol>, 2002.
27. Gao, W., et al., *Highly efficient catalytic microengines: template electrosynthesis of polyaniline/platinum microtubes*. J. Am. Chem. Soc., 2011. **133**(31): p. 11862-4.
28. Svoboda, K. and Block, S.M., *Optical trapping of metallic Rayleigh particles*. Opt. Lett., 1994. **19**(13): p. 930-932.
29. Thoma, R., Insley, H., and Hebert, G., *The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems*. Inorg. Chem., 1966. **5**(7): p. 1222-1229.
30. Bareil, P.B. and Sheng, Y., *Angular and position stability of a nanorod trapped in an optical tweezers*. Opt. Express, 2010. **18**(25): p. 26388-26398.