

β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺上转换发光材料的可控合成及其发光性能

武利民¹, 李瑞霞¹, 付文强¹, 陈研文², 杜红丽¹, 郭栋才¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082;

2. 湖南有色冶金劳动保护研究院, 长沙 410014)

摘要: 采用水热法合成多种形貌和尺寸的 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺上转换发光材料, 探讨螯合剂、敏化剂、激活剂、氟化铵用量及水热时间对目标产物发光性能的影响规律, 并通过正交实验优化 Yb³⁺、Er³⁺共掺杂 NaYF₄ 上转换发光纳米材料的合成条件。采用 XRD、SEM 和荧光光谱对目标产物进行对比分析。结果表明: 目标产物为 β -NaYF₄, 在 980 nm 红外光的激发下, 发出明亮的绿光, 最强发射峰在 542 nm。可通过改变螯合剂的种类来控制生成不同尺寸(纳米级或微米级)和形貌(管状、球形或六棱柱形)的目标产物。所制备的 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺上转换发光材料分散性好、荧光强度高, 在生物探针及生物成像等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 水热法; 上转换; NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺; 发光性能; 正交实验

中图分类号: O614

文献标志码: A

Controlled synthesis and up-conversion luminescence properties of β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals

WU Li-min¹, LI Rui-xia¹, FU Wen-qiang¹, CHEN Yan-wen², DU Hong-li¹, GUO Dong-cai¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Institute of Nonferrous Metallurgy Labor Protection, Hunan, Changsha 410014, China)

Abstract: NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ up-conversion (UC) luminescence materials with different shapes and sizes were obtained by a facile hydrothermal method. The effects of chelating agent, sensitizer concentration, activator concentration, NH₄F concentration and the hydrothermal time on the luminescence properties of the products were investigated. And the synthetic conditions were optimized by orthogonal experiments. Then, the products were characterized by XRD and SEM. The results show that the minimum particle size of the sample is about 100 nm. The fluorescence spectra is also demonstrated, the results show that the products emit green fluorescence at 542 nm when they are excited by a 980 nm laser source. β -NaYF₄ with different shapes (tubular, nanospheres, hexagonal prisms) and sizes (from nano-scale to micro-scale) can be selectively synthesized in different chelating agents. β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ have the potential application in biological labeling and imaging for its strong UC emission intensity and better dispersion.

Key words: hydrothermal method; up-conversion; NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺; luminescence; orthogonal experiment

稀土上转换发光材料是一种在红外光的激发下能够发出可见光的发光材料, 可在吸收两个或两个以上的低能量光子后发射一个高能量的光子^[1]。稀土上转

换发光材料因其独特的发光性能广泛应用于防伪^[2]、激光器、三位平面显示^[3-6]、太阳能电池^[7]、光动力疗法^[8-9]等领域。近年来, 在生物医学领域, 上转换发光

材料作为生物荧光探针^[10-11]受到广泛的关注。稀土上转换材料种类繁多,其中稀土离子掺杂的氟化物因具有较低的声子能量和生物毒性^[12]及较高的上转换率和化学稳定性^[3]而成为上转换研究的热点。

β -NaYF₄ 是目前公认的上转换效率较高的基质材料,在生物标记领域有明显的优势,对该材料的报道也最多。SONG 等^[13]利用溶剂热法一步成功合成了亲水性的分枝状和球形的 NaYF₄:Yb/Er 纳米晶。LI 等^[14]通过水热法合成了亚微米级的六棱柱形 NaYF₄:Ho 荧光材料,并考察 Ce³⁺和 Gd³⁺离子的掺杂对其结构和发光性能的影响。然而,与其他生物探针材料相比,NaYF₄ 仍存在尺寸大、水溶性差、荧光强度低等问题。探索合适的合成方法及工艺条件^[15]合成分散性好、发光强度高、形貌规则的纯 β 相 NaYF₄ 是目前所面临的挑战。本文作者拟以酒石酸钠、柠檬酸、酒石酸、EDTA、柠檬酸钠为螯合剂采用温和的水热法来控制合成不同形貌、尺寸的 β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 微粒,考察螯合剂、敏化剂、激活剂、氟化铵用量及水热时间对其荧光强度的影响。并通过正交实验探索制备 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的最佳工艺条件。

1 实验

1.1 合成

量取一定量的 YCl₃、YbCl₃ 和 ErCl₃ 于烧杯中,常温条件下磁力搅拌均匀;加入适量的酒石酸钠,搅拌 30 min;加入摩尔比为 0.75:1 的氯化钠与氟化铵混合溶液,搅拌 1 h 后转移至聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中;于 180 °C 恒温反应一定时间后冷却至室温;将反应得到的沉淀离心,并用乙醇、去离子水多次洗涤;干燥、研磨即得到目标产物 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺。

在最佳工艺条件下,以酒石酸钠、柠檬酸、酒石酸、EDTA 和柠檬酸钠为螯合剂制备的 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 上转换发光材料分别为目标产物 a、b、c、d、e。

1.2 表征与检测

物相分析采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(40 kV, 40 mA),测试条件:Cu 靶 K α 射线($\lambda=1.54187\text{\AA}$);扫描速度 0.5 s、扫描步长为 0.02°;扫描范围 10°~80°。SEM 为 F20 场发射扫描电子显微镜(型号 Tecnai G² F20 S-TWIN,美国 FEI 公司)。荧光光谱采用 HITACHI F-2700 荧光光谱仪(400V, 2.5 nm)

测固体荧光,980 nm 光纤耦合激光器代替激发光源;检测单因素和正交实验所得产品的工作电流分别为 0.6 A 和 0.5 A。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对目标产物发光性能的影响

2.1.1 螯合剂用量

固定敏化剂 Yb 的摩尔数为稀土离子总量(RE)的 20%,即 $n_{Yb}=20\%n_{RE}$;激活剂 Er 的用量 $n_{Er}=2\%n_{RE}$,氟化铵的用量 $n_{NH_4F}=8n_{RE}$,水热时间为 4 h,螯合剂酒石酸钠的用量 n' 从 $0.5n_{RE}$ 增加到 $1.5n_{RE}$,目标产物的荧光光谱如图 1 所示。

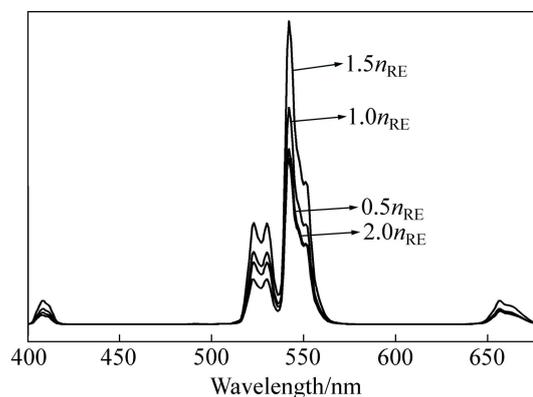


图 1 不同螯合剂浓度合成时的 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的上转换荧光光谱

Fig. 1 Up-conversion emission spectra of obtained NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ products prepared with different chelating agent concentrations

由图 1 可知,随着酒石酸钠用量的增加,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 发射峰的位置并没有改变,这说明发光中心所处的晶体场不随螯合剂用量的改变而变化。位于 410 nm、520 nm、542 nm 和 655 nm 处 4 个发射峰是 Er³⁺ 的特征峰,肉眼观察到明亮的绿光。但上转换发光强度却发生了明显的改变。 n'/n_{RE} 从 0.5 增加到 1.5 的过程中,上转换发光强度呈明显递增的趋势,但当 n'/n_{RE} 超过 1.5 后,发光强度又显著降低。这是因为加入氟化钠后,与酒石酸钠螯合的稀土离子会被缓慢释放出来与 F⁻ 反应,纳米核形成后酒石酸钠马上覆盖在核表面,减缓成核与生长速率,阻止其快速和无序生长,使成核阶段与生长阶段明显分开,从而达到颗粒形貌和粒径可控^[16-17]。所以,不同的螯合剂浓度可控制生成不同粒径的放光材料,从而改变材料的荧光发

射强度。实验结果表明,当酒石酸的用量 n' 为 $1.5n_{RE}$ 时,稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的荧光效果最佳。

2.1.2 敏化剂用量

固定 $n'=1.5n_{RE}$, $n_{Er}=2\%n_{RE}$, $n_{NH_4F}=8n_{RE}$, 水热时间为 4 h, 敏化剂 Yb 的用量 n_{Yb} 从 $16\%n_{RE}$ 增加到 $24\%n_{RE}$, 目标产物在 542nm 处的相对荧光强度随敏化剂用量的变化趋势如图 2 所示。

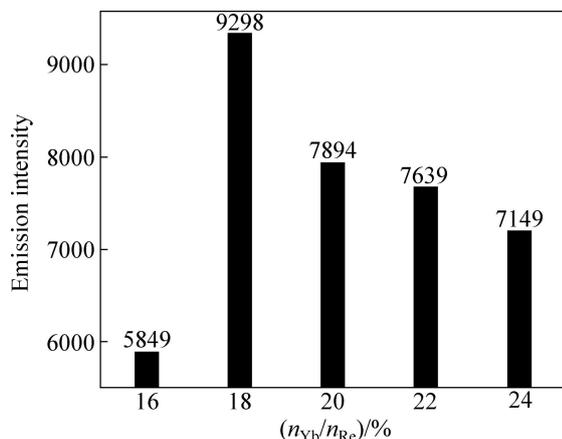


图 2 目标产物在 542 nm 处的上转换发光强度随敏化剂用量的变化趋势

Fig. 2 Changing trend of up-conversion emission intensity (542 nm) of target products prepared with different sensitizer concentrations

由图 2 可知, n_{Yb}/n_{RE} 从 16% 增加到 18% 的过程中, 上转换发光强度呈明显递增的趋势, 但当 n_{Yb}/n_{RE} 超过 18% 后, 发光强度又逐渐降低。这是因为 Yb³⁺ 有较强的吸收截面, 且与存在激活剂 Er³⁺ 两能态间隙近似的能态对, 能与 Er³⁺ 之间进行有效的能量传递, 使 Er³⁺ 被激发产生无辐射弛豫实现发光, 从而使上转换效率大幅度地增强。但敏化剂的加入量并不是越多越好, Yb³⁺ 的浓度过大, 易引发 Yb³⁺ 与激活剂 Er³⁺ 之间的交叉弛豫, 使得激活剂处于发光能级的电子数减少, 从而降低上转换效率^[18]。实验结果表明: 当敏化剂 Yb³⁺ 的用量 n_{Yb} 为 $18\%n_{RE}$ 时, 稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的荧光效果最佳。

2.1.3 激活剂用量

固定 $n'=1.5n_{RE}$, $n_{Yb}=18\%n_{RE}$, $n_{NH_4F}=8n_{RE}$, 水热时间为 4 h, 激活剂 Er 的用量 n_{Er} 从 $1.0\%n_{RE}$ 增加到 $3.0\%n_{RE}$, 目标产物在 542 nm 处的相对荧光强度随激活剂用量的变化趋势如图 3 所示。

由图 3 可知, n_{Er}/n_{RE} 从 1.0% 增加到 1.5% 的过程中, 上转换发光强度呈递增趋势, 但当 n_{Er}/n_{RE} 超过

1.5% 后, 发光强度又显著降低。这是因为 Er³⁺ 浓度低则发光中心少, 导致材料的发光强度低, 随着 Er³⁺ 浓度的增大, 更多的激发态的 Er³⁺ 参与到发光中来, 发光强度就会有所增加; 但是当 Er³⁺ 的浓度过高时, 相邻 Er³⁺ 间发生碰撞、进行能量传递的几率增大, 导致荧光猝灭, 使荧光强度下降。因此, 要得到较高荧光发射强度的材料, 就需要加入适量的激活剂 Er³⁺, 既要保证有足够的发光中心, 又要避免 Er³⁺ 离子之间发生浓度猝灭。实验结果表明, 当激活剂 Er³⁺ 的用量 n_{Er} 为 $1.5\%n_{RE}$ 时, 稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的荧光效果最佳。

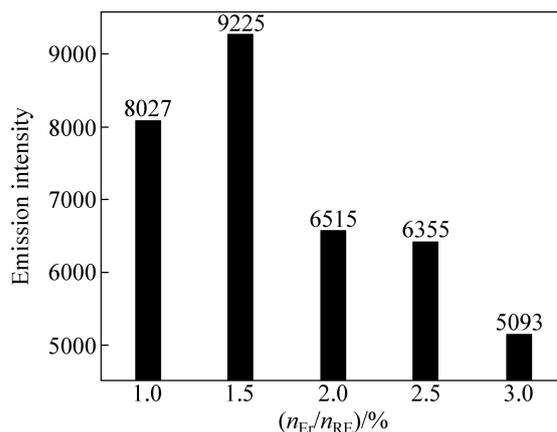


图 3 目标产物在 542 nm 处的上转换发光强度随激活剂用量的变化趋势

Fig. 3 Changing trend of up-conversion emission intensity (542 nm) of target products prepared with different activator concentrations

2.1.4 NH₄F 用量

固定 $n'=1.5n_{RE}$, $n_{Yb}=18\%n_{RE}$, $n_{Er}=1.5\%n_{RE}$, 水热时间为 4 h, NH₄F 的用量 n_{NH_4F} 从 $8n_{RE}$ 增加到 $16n_{RE}$, 目标产物在 542 nm 处的相对荧光强度随 NH₄F 用量的变化趋势如图 4 所示。

由图 4 可知, 但上转换发光强度却发生了明显的改变。 n_{NH_4F}/n_{RE} 从 8 增加到 10 的过程中, 上转换发光强度呈递增趋势, 但当 n_{NH_4F}/n_{RE} 超过 10 后, 发光强度又显著降低。这是因为 F⁻¹ 可抑制容易诱发亚稳态之间多声子弛豫率的氧污染效应^[19], 从而增强发光材料的上转换效率。但 F⁻¹ 的浓度并不是越高越好, 过多的 F⁻¹ 反而会抑制六方相晶体的形成^[16]。实验结果表明: 当激活剂 NH₄F 的用量 n_{NH_4F} 为 $10n_{RE}$ 时, 稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的荧光效果最佳。

2.1.5 水热时间

固定 $n'=1.5n_{RE}$ 、 $n_{Yb}=18\%n_{RE}$ 、 $n_{Er}=1.5\%n_{RE}$ 、

$n_{\text{NH}_4\text{F}}=10n_{\text{RE}}$, 水热时间从 6 h 增加到 14 h, 目标产物在 542 nm 处的相对荧光强度随 NH_4F 用量的变化趋势如图 5 所示, 其 SEM 像如图 6 所示。

由图 5 可知, 在水热时间从 6 h 增加到 12 h 的过程中, 上转换发光强度呈递增趋势, 但当水热时间超过 12 h 后, 发光强度又显著降低。图 6 表明, 水热时

间为 12 h 时, 目标产物由微米级的管状材料转变为粒径为 100 nm 的球状材料, 粒径大幅度减小, 比表面积增大, 以致上转换效率增大。但水热时间并不是越长越好, 过长的水热时间反而会导致晶体的尺寸和屏蔽效应增大, 形貌由球状又转变为管状, 从而导致上转换发光效率的降低。实验结果表明, 当水热时间为 12

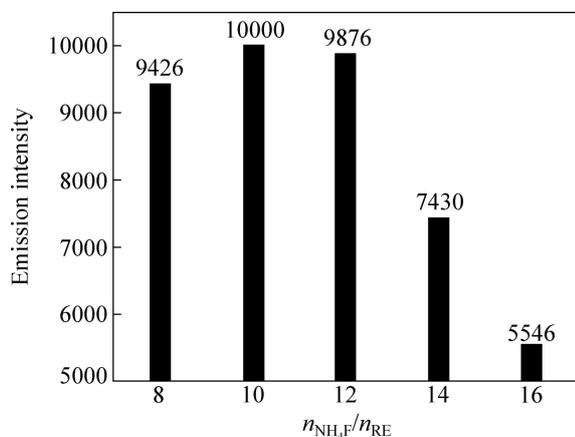


图 4 目标产物在 542 nm 处的上转换荧光强度随 NH_4F 用量的变化趋势

Fig. 4 Changing trend of up-conversion emission intensity (542 nm) of target products prepared with different NH_4F concentrations

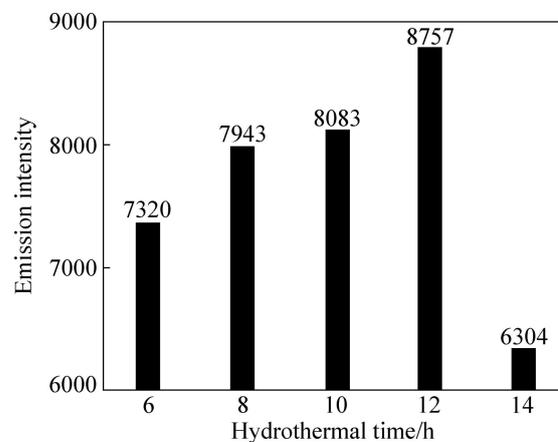


图 5 目标产物在 542 nm 处的上转换荧光强度随 NH_4F 用量的变化趋势

Fig. 5 Changing trend of up-conversion emission intensity (542 nm) of target products prepared at different hydrothermal times

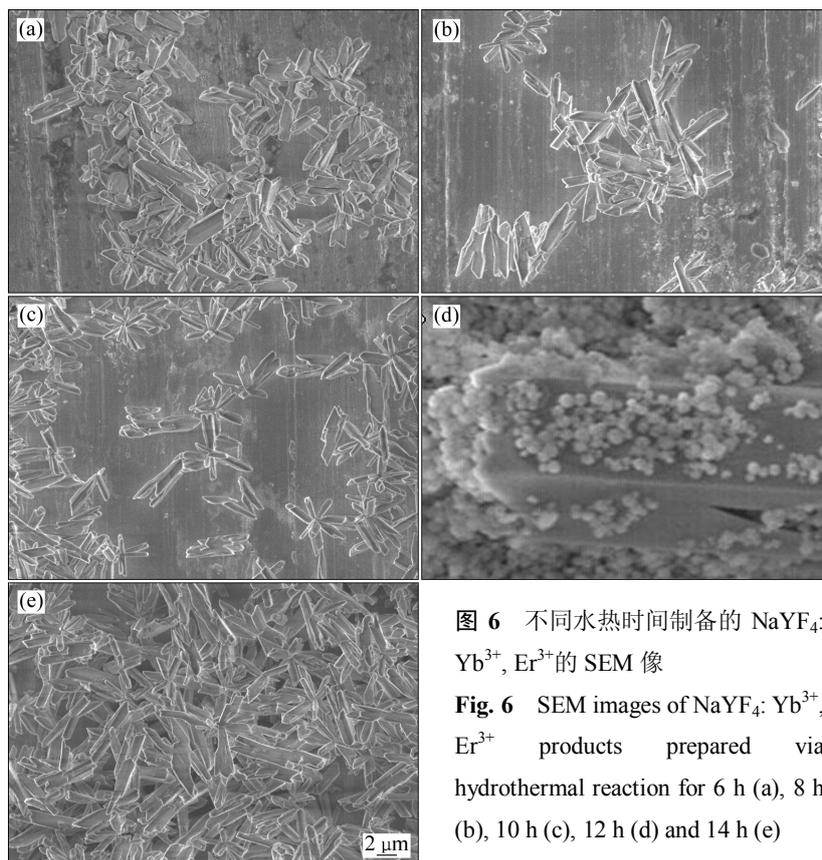


图 6 不同水热时间制备的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ products prepared via hydrothermal reaction for 6 h (a), 8 h (b), 10 h (c), 12 h (d) and 14 h (e)

h 时, 稀土上转换发光材料 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺的荧光效果最佳。

2.2 正交实验优化目标产物的制备条件

为进一步优化制备条件, 在上述单因素优选实验的基础上, 选取酒石酸钠的用量 n' 、敏化剂的量 n_{Yb} 、氟化铵的用量 n_{NH_4F} 和水热时间 4 个影响因素进行正交优化实验, 不考虑 4 个影响因素间的交互作用, NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺材料上转换发光强度正交优化实验的因素水平见表 1。

采用 L₉(3⁴)正交表进行正交试验设计, NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺材料上转换发光强度的正交优化试验方案及结果见表 2。

表 1 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺材料上转换发光强度正交优化实验的因素水平表

Table 1 Factors and levels of optimize UC emission intensity of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺

Level	(n'/n_{RE}),	(n_{Yb}/n_{RE}),	(n_{NH_4F}/n_{RE}),	Hydrothermal time, D/h
	A	B/%	C/%	
1	1.25	17	9	11
2	1.50	18	10	12
3	1.75	19	11	13

表 2 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺材料上转换发光强度的正交优化实验方案及结果

Table 2 Orthogonal test layouts and results of optimize UC emission intensity of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺

Test No.	Factor				UC emission intensity	
	A	B	C	D	Experiment 1	Experiment 2
1	1	1	1	1	4005	3920
2	1	2	2	2	5622	5461
3	1	3	3	3	4591	4321
4	2	1	2	3	4714	4514
5	2	2	3	1	5282	5334
6	2	3	1	2	3510	3725
7	3	1	3	2	4340	4264
8	3	2	1	3	3785	3644
9	3	3	2	1	3511	3247

对表 2 中的实验数据进行极差分析和方差分析。计算结果表明, 制备目标产物的最优工艺条件为 A₁B₂C₃D₂, 即酒石酸钠的用量 $n'=1.25 n_{RE}$, 敏化剂 Yb 的用量 $n_{Yb}=18\%n_{RE}$, 氟化铵用量 $n_{NH_4F}=11n_{RE}$, 水热时

间为 12 h。

由于得到的最佳工艺条件并不在正交实验方案中, 所以需按照最佳条件 A₁B₂C₃D₂ 进行对比实验来证明以上实验结果。实验表明: 在最佳工艺条件下合成的目标产物相对荧光强度达到了 6263, 明显高于正交实验方案中任何一组实验产品的荧光发射强度。

为了优化目标产物的形貌和尺寸, 在最佳工艺条件下, 分别以柠檬酸、酒石酸、EDTA、柠檬酸钠为螯合剂制备 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺上转换发光材料, 并对目标产物进行 XRD、SEM 和荧光光谱分析。

2.3 目标产物的 X 射线衍射(XRD)分析

最佳工艺条件下, 在不同螯合剂中制备的目标产物的 XRD 谱如图 7 所示。

由图 7 可知, 在不同螯合剂中制备的目标产物的 X 射线衍射峰位置相同, 与标准卡 JCPDS No.16-0334 一致。但螯合剂不同时, 目标产物的衍射峰强度区别明显, 衍射峰强度越高, 说明产物中六方相的 NaYF₄ 纯度越高。实验表明: 螯合剂种类的改变对目标产物的纯度有较大的影响; 但对晶体结构并未产生明显的影响, 目标产物晶型结构单一, 为较纯的 β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺。晶格参数 $a=b=5.960 \text{ \AA}$, $c=3.50 \text{ \AA}$ 。与晶面 (1 0 0)、(1 1 0)、(2 0 1)、(3 0 0)和(2 1 1)对应的主要衍射角 2θ 分别为 17.2° 、 29.9° 、 43.5° 、 53.1° 和 53.8° 。

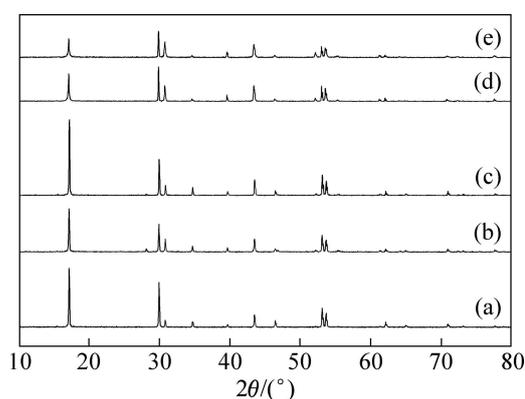


图 7 在不同螯合剂中制备的目标产物的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of obtained products prepared by hydrothermal method in presence of sodium tartrate (a), citric acid (b), tartaric acid (c), EDTA (d) and trisodium citrate (e)

2.4 目标产物的扫描电镜(SEM)分析

最佳工艺条件下, 在不同螯合剂中制备的目标产物 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 的 SEM 像如图 8 所示。

图 8 所示为不同螯合剂中制备的目标产物的形貌。在酒石酸钠中制备的目标产物 a 分散性较好, 呈

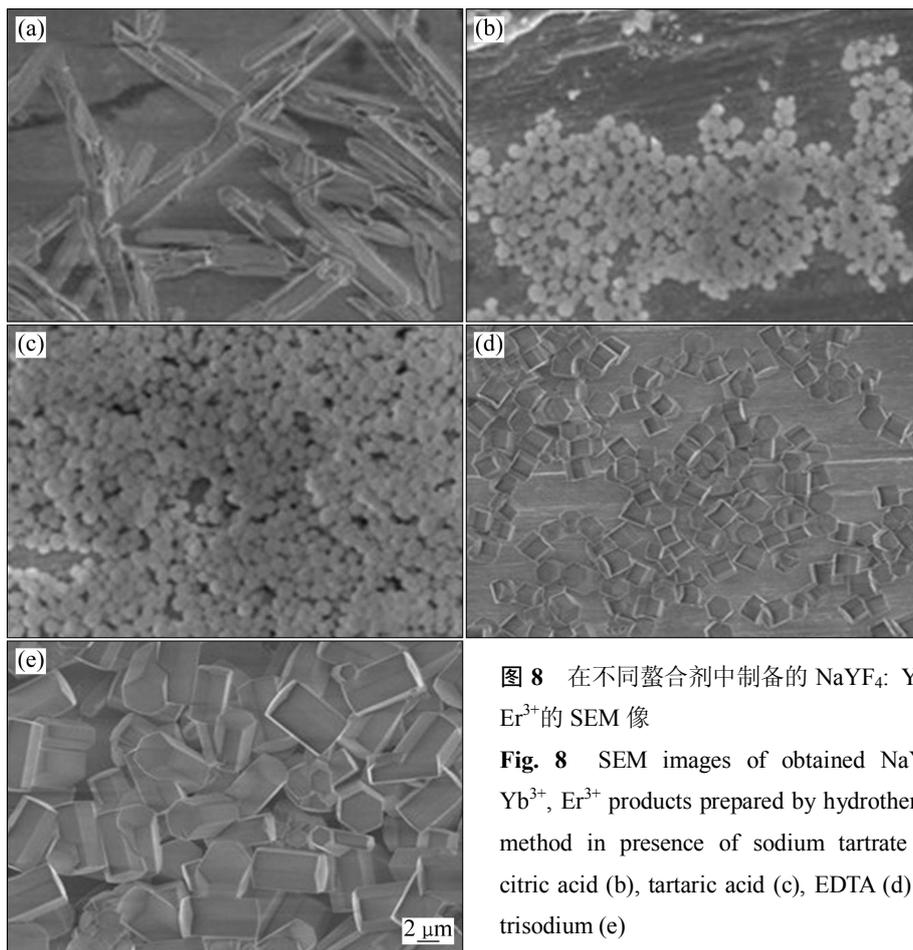


图8 在不同整合剂中制备的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of obtained $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ products prepared by hydrothermal method in presence of sodium tartrate (a), citric acid (b), tartaric acid (c), EDTA (d) and trisodium (e)

管状但外形不够完整, 直径约为 $2 \mu\text{m}$, 这是由于酒石酸钠与稀土离子的配位能力一般, 导致晶体的生长速度过快。在柠檬酸和酒石酸中制备的目标产物 b 和 c 出现一定程度的团聚, 呈球形, 直径约为 100nm , 说明柠檬酸、酒石酸与稀土离子的配位能力较差, 使晶体呈各向同性生长。在 EDTA 和柠檬酸钠中制备的目标产物 d 和 e 分散性好, 成规则的六棱柱形, 表面光滑。产物 d 长约 $5 \mu\text{m}$, 横截面直径约为 $3 \mu\text{m}$ 。产物 e 的高和横截面直径均为 $2 \mu\text{m}$ 左右, 这是由于 EDTA、柠檬酸钠都与稀土离子有较强的配位能力, 通过缓慢地释放出稀土离子, 并选择性地吸附在晶体表面, 来增加微粒之间的空间阻力, 阻止团聚; 并使晶体呈各向异性生长。实验结果表明, 可通过选择不同的整合剂来控制合成不同尺寸和形貌的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料。

2.5 目标产物的上转换荧光光谱分析

最佳工艺条件下, 在不同整合剂中制备的目标产物 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光光谱图如图 9 所示, 检测的激发光源为 980nm 的红外光。

由图 9 可知, 在 980nm 的红外光激发下, 不同整合剂中制备的目标产物的上转换发射峰的位置相同, 但发射峰强度有明显的区别。位于 410 、 520 、 542 和

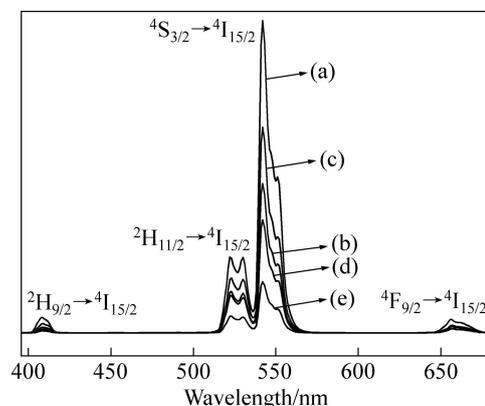


图9 在不同整合剂中制备的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光光谱

Fig. 9 Up-conversion emission spectra of obtained $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ products prepared by hydrothermal method in presence of sodium tartrate (a), citric acid (b), tartaric acid (c), EDTA (d) and trisodium (e)

655 nm处4个发射峰是Er³⁺的特征峰,分别对应于Er³⁺的²H_{9/2}→⁴I_{15/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}的跃迁^[20]。由于520 nm和542 nm处的绿光发光强度远大于其他两个峰,所以肉眼可观察到明亮的绿光。不同螯合剂中制备的目标产物的上转换发射光强度顺序是 $I_a > I_c > I_b > I_d > I_e$,与X射线的衍射峰强度顺序一致,说明产物中六方相NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺的含量越高则上转换发射强度越高。因此,可以通过改变螯合剂的种类来改变目标产物的上转换发射强度。

3 结论

1) 上转换发光强度的变化趋势图分析表明:随着螯合剂、敏化剂、激活剂、氟化铵用量及水热时间的改变,目标产物的上转换发射峰位置并没有明显的影响,但其发射峰的强度先增大后减小。因此,要制备上转换效率较高的NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺,就必须控制螯合剂、敏化剂、激活剂、氟化铵用量及水热时间在合适的范围内。

2) 正交优化实验结果表明:制备目标产物的最优工艺条件是酒石酸钠的用量 $n'=1.25n_{RE}$,敏化剂Yb的用量 $n_{Yb}=18\%n_{RE}$,氟化铵用量 $n_{NH_4F}=11n_{RE}$,水热时间为12 h。

3) XRD谱分析表明:目标产物为较纯的 β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺;螯合剂种类的改变对目标产物的纯度有较大的影响,但对其晶体结构并无明显影响。

4) SEM分析表明:最佳工艺条件下,在螯合剂酒石酸钠中制备的目标产物为微米级的管状晶体;在柠檬酸、酒石酸中制备的目标产物为纳米微球,直径约为100 nm;在EDTA、柠檬酸钠中制备的目标产物为微米级的六棱柱性晶体。可通过改变螯合剂的种类来控制合成不同尺寸和形貌的NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺。

5) 上转换荧光光谱分析表明:目标产物有位于410 nm、520 nm、542 nm和655 nm处4个发射峰,其中在542 nm处的荧光强度最高,肉眼可观察到明亮的绿光;螯合剂种类的改变对目标产物的上转换发光强度有明显的影响,可通过改变螯合剂的种类来改变目标产物的上转换发射强度。

REFERENCES

[1] LIU De-ming, ZHAO Dan, SHI Feng, ZHENG Ke-zhi, QIN

Wei-ping. Superparamagnetic and upconversion luminescent properties of Fe₃O₄/NaYF₄:Yb, Er hetero-submicro-rods[J]. Mater Lett, 2012, 85: 1-3.

- [2] 朱 蓉, 李为峰, 杨 骁, 曾汝鹏, 刘 兵, 张凤杨, 贾红辉. 基于反斯托克斯效应的红外激光纸币防伪实验[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(11): 111401.
- ZHU Rong, LI Wei-feng, YANG Xiao, ZENG Ru-peng, LIU Bin, ZHANG Feng-yang, JIA Hong-hui. Experiment of anti-counterfeiting banknote based on anti-stokes effect of infrared laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(11): 111401.
- [3] YANG Jian-ping, DENG Yong-hui, WU Qing-ling, ZHOU Jing, BAO Hai-feng, LI Qiang, ZHANG Fan, LI Fu-you, TU Bo, ZHAO Dong-yuan. Mesoporous silica encapsulating upconversion luminescence rare-earth fluoride nanorods for secondary excitation[J]. Langmuir. 2010, 26(11): 8850-8856.
- [4] QIAO Xu-sheng, FAN Xian-ping, XUE Zheng, XU Xuan-he, LUO Qun. Upconversion luminescence of Yb³⁺/Tb³⁺/Er³⁺-doped fluorosilicate glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals[J]. J Alloy Compd, 2011, 509: 4714-4721.
- [5] 王琼华, 彭宝剑, 李大海, 辛燕霞, 蒋 泉. 显示用上转换绿色发光材料 NaYF₄:Er,Yb 及其特性[J]. 光子学报, 2008, 37(12): 2508-2510.
- WANG Qiong-hua, PENG Bao-jian, LI Da-hai. Up-conversion green luminescent material NaYF₄:Er,Yb for optically written display[J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(12): 2508-2510.
- [6] WANG Wei, REN Jing, CHEN Dan-ping, YUAN Shuang-long, CHEN Guo-rong. Upconversion luminescence of Nd³⁺-Pr³⁺ codoped CsCl modified Ge-Ga-S glasses and the relevant energy transfer mechanism[J]. J Alloy Compd, 2012, 516: 1-4.
- [7] SHAN Guo-bin, DEMOPOULOS G P. Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-TiO₂ nanocomposite layer[J]. Adv Mater, 2010, 22: 4373-4377.
- [8] YANG Liu, ZHAO Yan-bao, LUO Hua-juan, WU Zhi-shen, ZHANG Zhi-jun. Hydrothermal synthesis of CeF₃ nanocrystals and characterization[J]. J Nanopart Res, 2011, 13: 2041-2047.
- [9] GAO Dang-li, ZHANG Xiang-yu, GAO Wei. Tuning upconversion emission by controlling particle shape in NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals[J]. J Appl Phys, 2012, 111: 033505.
- [10] WANG Feng, BANERJEE D, LIU Yong-sheng, CHEN Xue-yuan, LIU Xiao-gang. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy[J]. Analyst, 2010, 135: 1839-1854.
- [11] ZHOU Jia-cai, YANG Zheng-lin, DONG Wei, TANG Ruo-jin, SUN Ling-dong, YAN Chun-hua. Bioimaging and toxicity assessments of near-infrared upconversion luminescent

- NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals[J]. *Biomaterials*, 2011, 32: 9059–9067.
- [12] CHEN Mei-lian, MA Yan, LI Ming-yong. Facile one-pot synthesis of hydrophilic NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄:Yb active-core/active-shell nanoparticles with enhanced upconversion luminescence[J]. *Mater Lett*, 2014, 114: 80–83.
- [13] 宋岳林. 亲水性稀土上转换发光纳米材料的制备及其生物应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- SONG Yue-lin. Preparation and biological applications of hydrophilic rare-earth up-converting nanophosphors[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [14] LI Yong-chang, YANG Li-wen, LI Yao, YU Sui-xi, YANG Ping, JIANG Feng. Influence of Ce³⁺ and Gd³⁺ co-doping on the structure and upconversion emission in hexagonal Ho³⁺ doped NaYbF₄ phosphors[J]. *Ceram Int*, 2013, 39: 1183–1188.
- [15] 施利毅, 王竹仪, 袁帅, 赵尹. 金属氧化物半导体纳米晶液相法控制合成研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2465–2475.
- SHI Li-yi, WANG Zhu-yi, YUAN Shuai, ZHAO Yin. Recent advances of controlled synthesis of metal oxide semiconductor nanocrystals in liquid phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2465–2475.
- [16] 郑会龙. 上转换发光材料的合成、表征及发光性质的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008.
- ZHENG Hui-long. Synthesis, characterization and luminescence properties of upconversion luminescent materials[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2008.
- [17] YI Guang-shun, LU Hua-chang, ZHAO Shu-ying, GE Yue, YANG Wen-jun, CHEN De-pu, GUO Liang-hong. Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb,Er infrared-to-visible up-conversion phosphors[J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 2191–2196.
- [18] 石峰. β -NaREF₄: Yb, Tm 纳米发光材料的合成及其强紫外发射的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- SHI Feng. Synthesis and intense ultraviolet emission of β -NaREF₄:Yb,Tm luminescent nanomaterials[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [19] ZHANG Fan, LI Jing, SHAN Jiong, XU Lei, ZHAO Dong-yuan. Shape, size, and phase-controlled rare-earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15: 11010–11019.
- [20] 谭淑媛. 几种稀土发光材料的合成及发光性质的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2010.
- TAN Shu-yuan. Synthesis and luminescent properties of several rare earth base optical materials[D]. Harbin: Harbin University of Industry, 2010.

(编辑 李艳红)