

# 热处理温度及 EDTA 对 $\beta - \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 材料结构与性能的影响

袁新生, 顾士甲, 王连军, 江 莞

(东华大学纤维改性国家重点实验室, 上海 201620)



袁新生

**摘 要:** 采用共沉淀法合成了  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  共掺杂的  $\text{NaYF}_4$  粉体, 重点研究了热处理温度和螯合剂 EDTA 对所合成粉体的晶相、表面形貌以及上转换发光性能的影响, 并利用 X 射线衍射、扫描电镜及荧光光谱对其结构组成、晶体表面形貌及发光性能进行了研究。结果表明: 随着热处理温度的升高,  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  粉体由立方相向六方相转变, 当温度高于  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时又从六方相逐渐转变为立方相, 而且颗粒的尺寸逐渐变大, 从近似球形到无规则形状;  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  发光强度与热处理温度密切相关, 热处理温度对于  $\beta - \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的发光性能有着重要的影响。经过  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后的粉体具有较高的发光强度; 螯合剂 EDTA 的添加对所合成粉体的发光性能有着明显的影响, 螯合剂的添加降低了其发光强度; 在  $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$  以内,  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  具有良好的热稳定性。

**关键词:**  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ; 热处理; 螯合剂; 上转换发光

中图分类号: TB34、TQ124.3 文献标识码: A 文章编号: 1674 - 3962(2014)02 - 0120 - 05

## The Effect of Heat Treatment Temperature and EDTA on Structure and Performance of $\beta - \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

YUAN Xincheng, GU Shijia, WANG Lianjun, JIANG Wan

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,  
Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) and erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) ions co-doped sodium yttrium fluoride was prepared by precipitation method in the presence of EDTA as a chelating agent. The research is mainly focused on the effect of EDTA and calcination temperature on the powder crystal phase, surface morphology and the luminous performance. The phase composition, microstructure and property of luminescence are characterized by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer. The experimental results showed that with the increase of heat treatment, phase transition from cubic to hexagonal of  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  powder occurred. When the temperature reached higher than  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the hexagonal phase gradually transformed to cubic phase, and the size of the particles increased gradually, from approximately spherical to random shape; The luminous intensity of  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  is closely related to heat treatment temperature, which has an important effect on the luminous properties.  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  heated at  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  shows the relative strongest upconversion (UC) luminous intensity; The powder synthesized with EDTA shows evident effect on the intensity of UC emission, and makes UC luminous intensity weaker;  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  has a good thermal stability below  $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:**  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ; heat treatment; chelating agent; up-conversion luminescence

### 1 前 言

上转换发光材料通常包括基质、激活剂和敏化剂。以  $\text{NaYF}_4$  作为基质的氟化物材料, 是一种效率最高的上

转换基质材料之一, 具有较低的声子能量 ( $300 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ )、较小的晶格振动能、较高的辐射发射率及良好的化学稳定性等优点, 故引起了研究者的广泛兴趣。目前, 稀土掺杂  $\text{NaYF}_4$  已经在生物成像等方面得到了应用<sup>[1]</sup>。三价稀土离子如  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  等, 具有丰富的能级结构和较窄的发射谱线, 故常被掺杂在各种基质材料中作为发光中心。其中  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  能级与  $980\text{ nm}$  激光器非常匹配, 所以研究的最多。而单离子

收稿日期: 2013 - 11 - 14

基金项目: 国家自然科学基金(11179028)

作者简介: 袁新生, 男, 1987 年生, 硕士研究生, Email: yxs-dh123@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674 - 3962.2014.02.08

掺杂的上转换发光效率要比双离子共掺杂的要低很多<sup>[2]</sup>。敏化剂 Yb<sup>3+</sup> 由于其具有长激发态寿命和特殊的能级结构等特点, 常被用作敏化中心。Krämer 等人研究发现六方相  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的发光效率比立方相  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的高 1~2 个数量级<sup>[3]</sup>, 同时也是目前为止发光效率最高的上转换材料<sup>[4]</sup>。正因为 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 发光材料在生物探针、3D 数据存储、固体激光器等领域有广泛的应用前景<sup>[5-7]</sup>, 所以近年来更加受到关注。

目前合成  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的方法主要有: 高温固相法<sup>[8]</sup>、水热合成法<sup>[9]</sup>及 Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 热分解法<sup>[10]</sup>、共沉淀法<sup>[11-12]</sup>等。高温固相法是一种传统的复合氟化物的方法, 实验条件苛刻、对合成的物相有具体的要求, 则限制其产业化应用; 水热法周期比较长, 能耗较大而效率不高; 热分解法会产生一些有机、有毒的副产物, 对人体和环境都有影响。共沉淀法不仅通过溶液得到了化学成分均一的纳米粉体, 而且直接在溶液中实现了掺杂和化学反应。该试验方法具有操作容易、工艺流程短及合成温度较低等优势。当前, 制备上转换发光材料采用最多的方法是水热合成法和高温固相法, 而共沉淀法制备上转换材料的研究相对较少<sup>[13]</sup>。

对于制备含有  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 相的块体材料来说,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 具有高的发光强度和热稳定性是非常有意义的, 这是因为粉体在烧结过程中, 我们希望  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 材料在烧结温度范围内不要发生分解。基于以上原因, 本实验以 NaF 为沉淀剂、EDTA 为整合剂, 采用共沉淀法制备了  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米晶体, 重点研究了热处理温度和整合剂对所合成  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 粉体的相组成、热稳定性、形貌和发光性能的影响。

## 2 实验

氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铒(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化镱(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na<sub>2</sub>)、盐酸(HCl)均为分析纯, 氟化钠(NaF)为光谱纯(国药集团化学试剂有限公司)。

**LnCl<sub>3</sub> 储备液的配制:** 按照摩尔浓度比, 准确称量一定量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合均匀后, 加入适量的浓盐酸, 待稀土氧化物完全反应即溶液变澄清后, 在磁力搅拌下加热至 90 ℃, 蒸干。加入适量的去离子水配制成 0.2 mol/L 的 LnCl<sub>3</sub> 溶液待用。这里的 LnCl<sub>3</sub> 溶液为稀土氯化物的混合溶液, 可以减少称量误差。

**NaF 溶液的配制:** 称量 0.05 mol 的 NaF 于烧杯中, 加入 60 mL 的去离子水, 室温下磁力搅拌至澄清。用同样的方法配制 0.2 mol/L 的乙二胺四乙酸钠盐溶液。

**$\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 的合成:** 按照化学计量比, 分别取 20 mL 的 LnCl<sub>3</sub> 与 EDTA, 混合后快速倒入 NaF 溶液中, 室温下剧烈搅拌 1 h。将沉淀离心分离, 然后置于真空干燥箱中 100 ℃ 下干燥得到白色的粉体。同理, 未加 EDTA 粉体的合成与上述方法类似。

**$\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 配制:** 将合成得到的立方相 NaYF<sub>4</sub> 放入管式炉中, 采用氩氢混合气(95:5, V/V)的气氛, 进行不同温度条件下的热处理。

实验所用仪器有德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪、日本日立高新技术公司 SU8000 扫描电镜、日本分光公司的 FP-6600 型荧光光谱仪及 980 nm 二极管激光器, 所有测试均在室温条件下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 是加 EDTA 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 粉体在不同热处理温度下的 XRD 衍射谱(Cu K $\alpha$ , 管电压 40.0 kV, 管电流 200 mA)。从图 1 中可以看出, 衍射峰比较尖锐, 这表明所制备的发光材料结晶性良好。当热处理温度为 300 ℃, 衍射峰的位置与 JCPDS<sup>[14]</sup> 标准

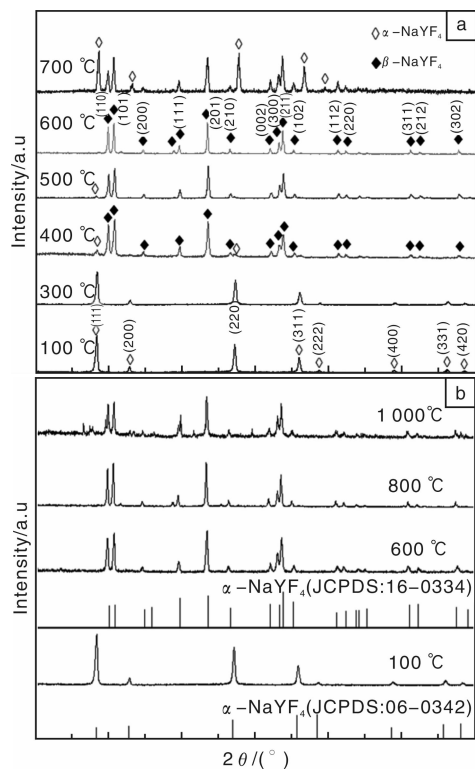


图 1 粉体在不同煅烧温度下的 XRD 图谱 (a) 及  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 和  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 的标准 JCPDS 图 (b)

Fig. 1 The XRD patterns of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> heated at different temperatures (a) and compared with JCPDS standard of  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> and  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (b)

立方  $\text{NaYF}_4$  峰位一一对应, 没有杂峰, 这表明此温度下得到  $\text{NaYF}_4$  完全是立方相, 根据 Scherrer 公式  $D = K\lambda / B\cos\theta$  计算可得所有衍射峰的平均粒径约为 50 nm; 当温度升高到 400  $^{\circ}\text{C}$  时, 出现了部分六方相的峰, 当热处理温度增加到 600  $^{\circ}\text{C}$  时, 得到纯六方相的  $\text{NaYF}_4$  [15]; 当热处理温度为 700  $^{\circ}\text{C}$  时, 则出现了立方相的峰; 当热处理温度达到 1 000  $^{\circ}\text{C}$  时, 发现粉体的大部分衍射峰属于  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ , 但是在  $2\theta = 27^{\circ}$  附近出现了杂峰, 这说明  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  发生了相变或者分解, 其热稳定性下降。因此, 在固相烧结时, 温度应控制在 1 000  $^{\circ}\text{C}$  之内。

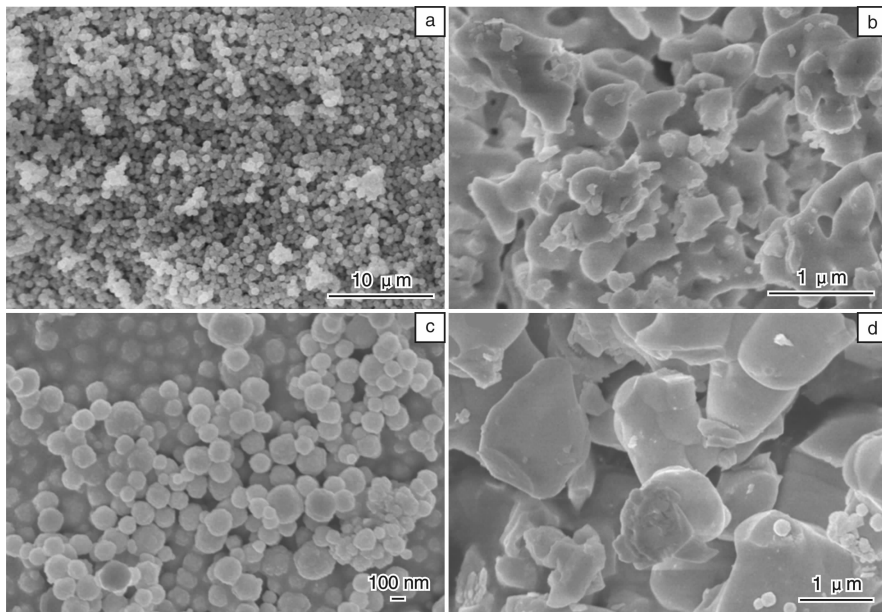


图 2 添加 EDTA 的粉体在 100  $^{\circ}\text{C}$  (a) 和 600  $^{\circ}\text{C}$  (b) 及未添加 EDTA 的粉体在 100  $^{\circ}\text{C}$  (c) 和 600  $^{\circ}\text{C}$  (d) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of powdery synthesized with and without addition of EDTA after treatment: a 100  $^{\circ}\text{C}$  (a, c) and 600  $^{\circ}\text{C}$  (b, d)

生了明显的变化, 这是由于热处理温度较高使颗粒长大所致。

图 3(a)、(b)、(c) 分别为  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  在 300  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$  及 700  $^{\circ}\text{C}$  处理后粉体的 SEM 形貌照片。在热处理温度 500  $^{\circ}\text{C}$  时, 粉体呈现了烧结的现象, 700  $^{\circ}\text{C}$  时粉体团聚和烧结程度更高。图 3(d)、(e)、(f) 分别为添加 EDTA 的粉体在 300  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$  及 700  $^{\circ}\text{C}$  热处理后的 SEM 照片, 在 700  $^{\circ}\text{C}$  出现了烧结情况。添加 EDTA 的粉体比未添加 EDTA 的粉体颗粒尺寸小很多。从图 3(a)、(d) 中可以看出, 当温度低于 500  $^{\circ}\text{C}$  的时候, 颗粒基本保持了球形。从 XRD 分析可知, 当温度低于 400  $^{\circ}\text{C}$  时, 粉体为纯立方相; 当温度高于 600  $^{\circ}\text{C}$  时, 又出现了立方相, 所以在温度升高的过程中, 不仅发生了晶型转变, 也发生了烧结、晶粒长大现象。由于

### 3.2 SEM 分析

图 2 是加螯合剂和未加螯合剂的纳米粉体在 100  $^{\circ}\text{C}$  (a, c)、600  $^{\circ}\text{C}$  (b, d) 煅烧 5 h 后的 SEM 照片。从图 2(a) 中可以看出, 热处理温度为 100  $^{\circ}\text{C}$  且添加螯合剂 EDTA 的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  粉体, 其颗粒尺寸约为 50 nm, 与根据 XRD 数据计算结果相一致, 这种粒径小且均匀的纳米粒子适合作为上转换荧光标记材料。对比图 2(a) 和 (c),  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  颗粒的分散性比较好, 呈球形, 但是添加 EDTA 的粉体的粒径分布要比未添加 EDTA 的均匀, 且颗粒尺寸更小。当热处理温度为 600  $^{\circ}\text{C}$  时, 无论是否添加螯合剂 EDTA, 颗粒尺寸都发

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的发光强度跟其晶型有很大的关系, 所以不同的热处理温度将影响其发光强度。

### 3.3 上转换发光光谱测定

图 4 为氟化钇钠按照质量分数 1% 分散于环己烷中的液体样品, 在 980 nm 连续二极管激光器激发下的上转换发光光谱图。从图 4(a) 可以发现, 氟化钇钠粉体在相同的热处理后, 添加 EDTA 的粉体的发光强度要比未添加 EDTA 的要低很多。发光中心  $\text{Er}^{3+}$  位于 541、658 nm 的发射峰分别属于  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁。图 4(b) 是未加 EDTA 的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  粉体分别在 100  $^{\circ}\text{C}$ 、600  $^{\circ}\text{C}$  保温 5 h 后的光谱图, 即纯的立方相、六方相的光谱图。可以看出, 纯六方相的发射带的位置为 525 nm、541 nm 及 658 nm, 对应于  $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的辐射跃迁。同时也验

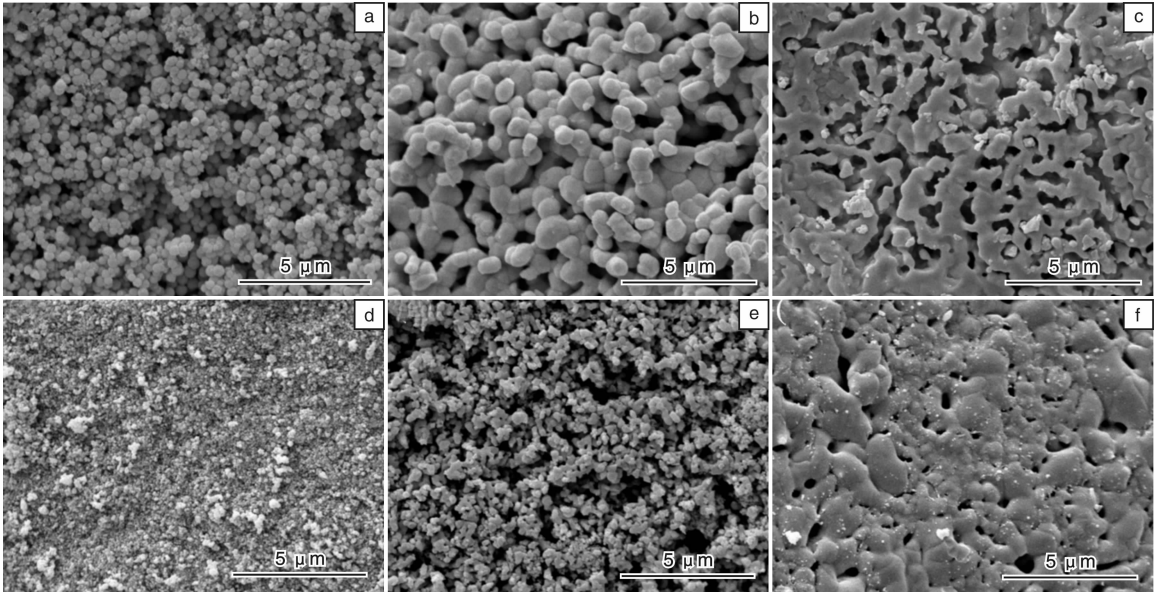


图 3 添加 EDTA(a, b, c)及未添加 EDTA(d, e, f)的粉体分别在 300 ℃、500 ℃及 700 ℃处理后的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM micrographs of powdery heated at 300 ℃, 500 ℃, 700 ℃ with EDTA(a, b, c) and without EDTA(d, e, f)

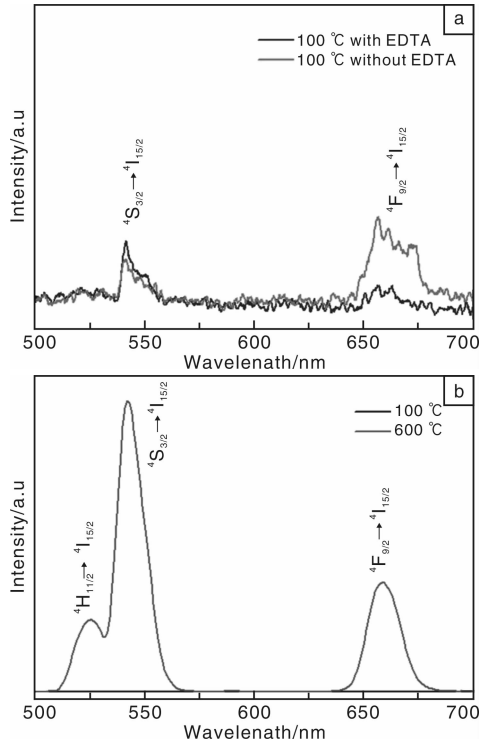


图 4 添加及未添加 EDTA 的粉体在 100 ℃处理后的上转换发光光谱图(a)及经 100 ℃、600 ℃处理后的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换发光光谱图(b)  
Fig. 4 UC emission spectra of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> heated at 100 ℃ with and without EDTA (a) and NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> heated at 100 ℃ and 600 ℃ (b)

且晶粒生长不完全而导致其发光强度较低<sup>[16]</sup>。  
图 5 是未添加 EDTA 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 粉在 300 ℃、500 ℃、600 ℃及 700 ℃热处理后的上转换发

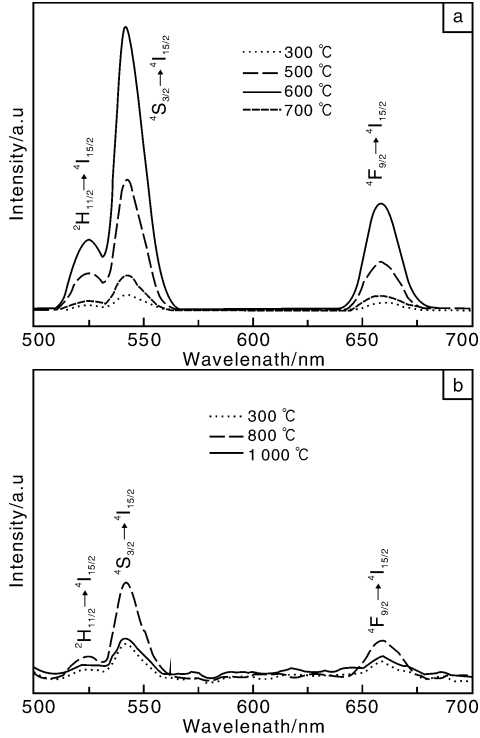


图 5 未添加 EDTA 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 粉体在 300 ℃、500 ℃、600 ℃、700 ℃(a)及在 300 ℃、800 ℃、1 000 ℃ (b)热处理后的上转换发光光谱图  
Fig. 5 UC emission spectra of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> heated at 300 ℃, 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃ (a) and at 300 ℃, 800 ℃, 1 000 ℃ (b) without EDTA

证了六方相氟化钇钠的发光强度比立方相的要强许多, 这是由于 100 ℃的荧光粉的晶相为发光较弱的立方相,

光光谱图。从图 5(a) 中可以清楚的看到, 经过 600℃ 热处理的粉具有最强的发光强度, 这是由于在 600℃ 时, 氟化钇钠为纯的六方相。图 5(b) 为粉体在 300℃、800℃、1 000℃ 处理后的荧光对比图, 从图中可以看出, 800℃ 粉体的发光强度最强, 1 000℃ 比 300℃ 粉体的发光强度要高, 这是由于 800℃、1 000℃ 的粉体主要是发光较强的  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>。说明在 1 000℃ 以内, NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 具有良好的热稳定性。上述测试结果表明  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 发光强度与热处理温度密切相关, 热处理温度对于  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的发光性能有着重要的影响。

一般来说, NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的上转换发光机理主要是能量转移过程。Yb<sup>3+</sup> 的掺杂浓度较高, 有较大的吸收截面, 将吸收的能量转移到 Er<sup>3+</sup> 上的几率就大, 关键是 Yb<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 的两个能级之间的能量间隔与 980 nm 光子的能级可以匹配的很好, 能够强烈吸收光子, 从而实现高效的能量转移上转换。

## 4 结 论

(1) 采用共沉淀法成功制备了发光强度较高的  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换材料; (2) 随着热处理温度的升高, NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 粉体由立方相向六方相转变, 当温度高于 600℃ 的时候又从六方相逐渐转变为立方相, 而且颗粒的尺寸逐渐变大, 从近似球形到无规则形状; (3) NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 发光强度与热处理温度密切相关, 经过 600℃ 处理后的粉体, 其发光强度相对最高; (4) 螯合剂 EDTA 的添加, 降低了粉体的发光强度; (5) 在 1 000℃ 以内, NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 具有良好的热稳定性。

## 参考文献 References

- [1] Yao C Z, Tong Y X. Lanthanide Ion-Based Luminescent Nanomaterials for Bioimaging [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 39: 60–71.
- [2] Wang F, Liu X G. Recent Advances in The Chemistry of Lanthanide-doped Upconversion Nanocrystals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(4): 976–989.
- [3] Krämer K W, Biner G, Frei H U, *et al.* Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(7): 1 244–1 251.
- [4] Mishra S, Ledoux G, Jeanneau E, *et al.* Novel Heterometal-organic Complexes as First Single Source Precursors for Up-converting NaY(Ln)F<sub>4</sub> (Ln = Yb, Er, Tm) Nanomaterials [J]. *Dal-*

*ton Transactions*, 2012, 41: 1 490–1 502.

- [5] Kim S and Bawendi M G. Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125(48): 14 652–14 653.
- [6] Bednarkiewicz A, Wawrzynczyk D, Gabor A, *et al.* Giant Enhancement of Upconversion in Ultra-small Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>: NaYF<sub>4</sub> Nanoparticles via Laser Annealing [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(14): 145 705.
- [7] Scheife H, Huber G, Heumann E. Advances in Upconversion Lasers Based on Er<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> [J]. *Optical Materials*, 2004, 26(4): 365–374.
- [8] Sun Jiayue (孙家跃), Yang Zhiping (杨志萍), Du Haiyan (杜海燕). 共沉淀法制备 NaYF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 的上转换发光 [J]. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报), 2009, 30(2): 195–200.
- [9] Zeng J H, Su J, Li Z H, *et al.* Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Phosphors of Controlled Size and Morphology [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(17): 2 119–2 123.
- [10] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Monodisperse Nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 847–852.
- [11] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, *et al.* Synthesis, Characterization, and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er Infrared-to-Visible Up-Conversion Phosphors [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(11): 2 191–2 196.
- [12] Li Liping (李丽平), Gao Wei (高玮), Chen Xuemei (陈雪梅), *et al.* NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er 材料的制备及其上转换发光性能 [J]. *Rare Earth* (稀土), 2012, 33(2): 35–39.
- [13] Qin G S, Qin W P, Wu C F, *et al.* Enhancement of Ultraviolet Upconversion in Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> Codoped Amorphous Fluoride Prepared by Pulsed Laser Deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(7): 4 328–4 330.
- [14] Sontakke A D, Annapurna K. Energy Transfer Kinetics in Oxygen fluoride Glass and Glass-ceramics Doped with Rare-earth Ions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112: 0 135 101–0 135 109.
- [15] Wang L, Li Y D. Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals [J]. *Chemical Materials*, 2007, 19(4): 727–734.
- [16] Yi G S, Chow G M. Water-Soluble NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er(Tm)/NaYF<sub>4</sub>/Polymer Core/Shell/Shell Nanoparticles with Significant Enhancement of Upconversion Fluorescence [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(3): 341–343.