

热处理温度对 β -NaYF₄:Yb³⁺、Er³⁺ 纳/微米颗粒 上转换发光性能的影响

丁明烨, 陆春华, 黄文娟, 蒋晨飞, 倪亚茹, 许仲梓

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室 南京 210009)

摘 要: 采用溶剂热法和热分解法分别制备纳/微米的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Er³⁺ 晶体. 根据两种不同粒径颗粒的 TG-DTA 测试分析, 对其进行不同温度的热处理. 通过 XRD、SEM、FT-IR 以及 PL 等手段研究不同热处理温度对两种粒径的颗粒的尺寸、形貌以及上转换发光性能的影响. 研究表明, 随着热处理温度的升高, 纳/微米颗粒的发光性能主要呈现出先升高后下降的趋势. 与未作热处理样品对比发现, 适当的热处理(580℃)可以提高纳米颗粒的发光强度, 却不利于改善微米颗粒发光性能. 分析认为, 结晶质量的提高、缺陷浓度的降低以及有机配体的去除, 导致了纳/微米颗粒的发光性能的逐步提高. 而过高处理温度(>580℃)引起的相转变($\beta \rightarrow \alpha$)和表面 Na₂CO₃ 的生成又大大降低了稀土离子的发光效率. 热处理过程中颗粒之间的不同团聚程度是造成纳/微米颗粒发光性能差异变化的主要原因.

关 键 词: β -NaYF₄; 纳/微米颗粒; 热处理; 上转换发光

中图分类号: O482 文献标识码: A

Effect of Heat-treatment Temperature on Upconversion Luminescence of β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Nano/Microparticles

DING Ming-Ye, LU Chun-Hua, HUANG Wen-Juan, JIANG Chen-Fei, NI Ya-Ru, XU Zhong-Zi

(State Key Laboratory of Materials-Orient Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: β -NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Er³⁺ nano/microparticles were successfully synthesized by solvothermal and thermal decomposition method. According to the results obtained with TG-DTA, the as-synthesized samples were heat-treated at different temperatures in air. The microstructure, morphology and upconversion luminescence property of annealed samples were characterized by XRD, SEM, FT-IR and photoluminescence (PL) spectra. The results show that the total upconversion luminescence intensity of nano/microparticles firstly increases and then decreases with a rise of temperature. Comparing with the as-prepared samples, appropriate heat treatment temperature (580℃) can improve upconversion luminescence property of nanoparticles. The results in present research indicate that the improvement of crystallization, the decrease in the concentration of defects and the decomposition of the organic molecules on the sur-

收稿日期: 2012-03-19; 收到修改稿日期: 2012-05-03

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PADP); 江苏省高校自然科学研究重大资助项目(10KJA430016); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXLX11_0355)

Priority Academic Program Development of the Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD); Key University Science Research Project of Jiangsu Province (10KJA430016); Innovation Foundation for Graduate Students of Jiangsu Province China (CXLX11_0355)

作者简介: 丁明烨(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: dingmingye2005@126.com

通讯作者: 陆春华, 教授. E-mail: chhlu@njut.edu.cn

face of the particles induce the enhancement of upconversion luminescence. However, the intensity of upconversion luminescence decreases sharply under higher temperature treatment (>580°C), which may be due to the phase transition ($\beta \rightarrow \alpha$) and the existence of Na₂CO₃. The differences in luminescence property between nanoparticles and microparticles are mainly attribute to different agglomeration degree of particles during thermal treatment.

Key words: β -NaYF₄; nano/microparticles; thermal treatment; upconversion

近年来, 上转换发光材料因其在固态激光^[1]、近红外量子计数设备^[2]、三维立体显示^[3]、太阳能电池^[4]以及生物荧光标签^[5]等领域具有广泛的用途而备受大家关注。其中, 稀土离子(Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺等)掺杂的氟化物因为具有较低的声子能量, 从而比其他发光基材, 如氧化物、氯化物等具有更高的上转换发光效率。自从1972年 Menyuk 等^[6]首次合成 NaYF₄ 晶体以来, NaYF₄:Ln³⁺ (Ln=Yb、Er、Tm) 成为最高效的上转换发光材料之一。

研究表明, NaYF₄ 材料主要有两种晶体结构: 立方相(α)和六方相(β)晶型。其中, 立方相晶体属于高温亚稳相, 而六方相晶体属于热力学稳定相。通过热处理等手段, 可以实现两种晶型之间的相互转变^[7]。对稀土发光离子(Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺)而言, 由于 β -NaYF₄ 比 α -NaYF₄ 具有更低声子能量 (<400 cm⁻¹), β -NaYF₄ 是目前最合适的掺杂基质。所以, 制备纯六方的 NaYF₄:Ln³⁺ 晶体材料对于获得高效的上转换发光是至关重要的。

据目前报道, β -NaYF₄ 晶体的制备方法有很多, 如固相反应法^[8]、水热法^[9]、溶剂热法^[10]、热分解法^[11]以及熔盐法^[12-15]等。溶剂热(水热)/热分解法作为普遍采用的办法, 可以制备出颗粒尺寸均一、结晶性完好的 β -NaYF₄ 晶体。关于 β -NaYF₄ 材料的制备、表面改性以及应用方面的研究很多, 而有关该材料在热处理工艺下的变化情况鲜有报道。故本研究采用溶剂热和热分解法制备不同粒径的 β -NaYF₄ 晶体, 并重点探讨不同热处理温度对 β -NaYF₄ 晶体的颗粒尺寸、形貌、晶体结构以及上转换发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所有试剂均为分析纯试剂, 在使用过程中没有进一步提纯。Ln₂O₃ 以及 Ln(CH₃COO)₃·6H₂O (Ln=Y、Er、Yb) 是从北京泛德辰科技有限公司购买, 纯度均大于 99.9%。Ln(CF₃COO)₃·6H₂O (Ln=Y、Er、Yb) 由对应的氧化物与三氟乙酸反应制备。

NaOH(>96%)和 NH₄F(>98%)由国药化学试剂有限公司购买。油酸(OA)和 1-十八烯(ODE)是从阿拉丁公司购买。

1.2 样品制备

为制备不同颗粒大小的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺, 本研究分别以稀土醋酸盐和稀土三氟乙酸盐作为原料, 采用溶剂热和热分解方法来实现^[16-17]。其具体合成过程如下:

(1) 溶剂热法制备

将 Y(CH₃COO)₃·6H₂O (0.0312 mol), Yb(CH₃COO)₃·6H₂O (8 mmol), Er(CH₃COO)₃·6H₂O (0.8 mmol)与油酸(200 mL)和 1-十八烯(200 mL)混合均匀后倒入 1000 mL 的三口烧瓶中。在磁力搅拌的同时将其加热到 160°C 形成均一溶液, 然后停止加热, 让其自然降温至 60°C。将 NaOH(0.16 mol)和 NH₄F(0.1 mol)加入 80 mL 甲醇中, 待混合均匀后慢慢滴加到三颈烧瓶中。继续搅拌 30 min, 接着慢慢加热混合溶液到 100°C, 保温 30 min。待加入的甲醇挥发完全后, 通入高纯氮气, 将溶液升温至 310°C 保温 1 h。然后停止加热, 自然冷却至 80°C。加入 100 mL 乙醇后持续搅拌 10 min, 用乙醇洗并在 10000 r/min 转速下离心三遍, 放到 80°C 的真空干燥箱烘干。

(2) 热分解法制备

取一定量的 Ln₂O₃ 与 Na₂CO₃ 分别溶于三氟乙酸中制备稀土三氟乙酸盐(CF₃COO)₃Ln (Ln=Y、Er、Yb) 和(CF₃COO)₃Na。将制备的(CF₃COO)₃Y (0.0312 mol)、(CF₃COO)₃Yb (7.2 mmol)、(CF₃COO)₃Er (0.8 mmol)、(CF₃COO)₃Na (0.036 mol)与油酸(200 mL)和 1-十八烯(200 mL)混合均匀后倒入 1000 mL 的三颈烧瓶中, 一边通入高纯氮气一边磁力搅拌, 将其加热到 120°C 形成均一溶液, 保温 30 min。然后将溶液升温至 310°C 保温 1 h。停止加热, 自然冷却至 80°C。加入 100 mL 乙醇后持续搅拌 10 min, 用乙醇洗并在 10000 r/min 转速下离心三遍, 放到 80°C 的真空干燥箱烘干。

1.3 样品热处理

将不同方法制备的两种样品分别放到瓷舟中,

在管式炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升到 500°C 、 540°C 、 580°C 、 620°C 、 660°C 保温 2 h, 然后随炉冷却。并在室温下对不同温度热处理的样品进行表征。

1.4 样品分析与表征

利用 HITACHI S-4800 型高分辨场发射扫描电镜表征纳/微米颗粒的尺寸、形貌; 热处理样品的形貌通过 JEOL JSM-5900 型扫描电镜来观察; 采用同步热分析仪(TG-DTA)分析纳/微米颗粒的受热变化情况, 气氛为空气, 升温速率为 $10^{\circ}/\text{min}$; 粉末的晶体结构通过 X 射线衍射仪(XRD, D/max-III, Rigaku)来分析, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, 扫描速度为 $10^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用傅里叶红外光谱仪(Nexus 670, Nicolet) 分析热处理样品的红外光谱图。样品的发光光谱通过荧光分光光度计(FL3-221 Jobin Yvon) 来测试, 激光光源为 450 W 的氙灯。

2 结果与讨论

2.1 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的结构与形貌

图 1 和图 2 分别是采用溶剂热和热分解法制备的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的 FE-SEM 照片和 XRD 图谱。由图 2 中可以看出, 所有衍射峰都与

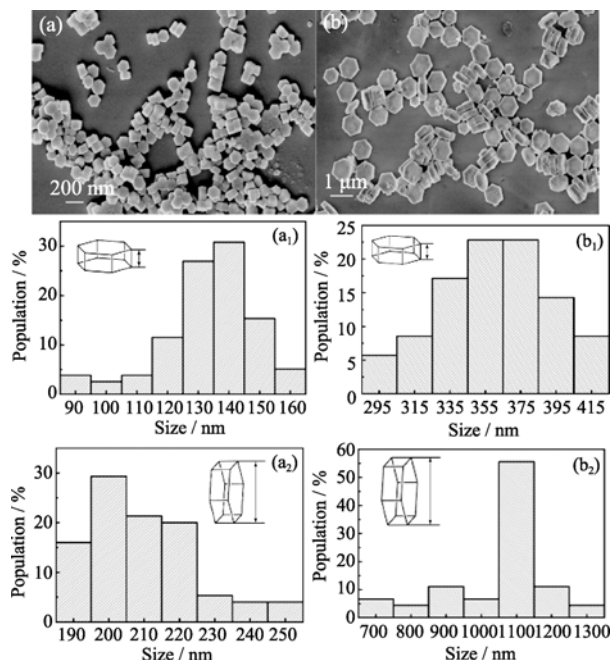


图 1 溶剂热法(a, a₁ and a₂)和热分解法(b, b₁ and b₂)制备的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的 FE-SEM 照片和粒径尺寸(宽厚和厚度)分布图

Fig. 1 FE-SEM image and size distribution of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ nano/microparticles prepared by solvothermal (a, a₁ and a₂) and thermal decomposition method (b, b₁ and b₂)

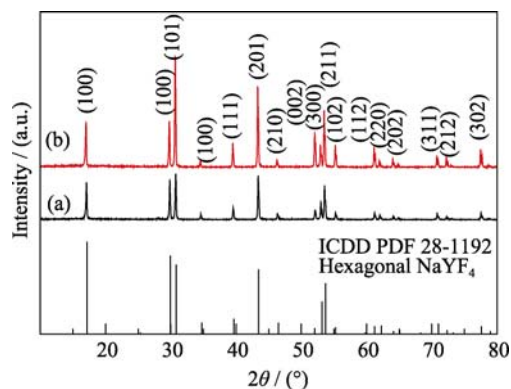


图 2 溶剂热法(a)和热分解法(b)制备的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ nano/microparticles prepared by solvothermal (a) and thermal decomposition method (b), respectively

$\beta\text{-NaYF}_4$ 的标准衍射数据(PDF 28-1192)吻合, 无其它的衍射峰出现。这说明了两种方法制备的颗粒均为纯六方的 NaYF_4 晶体, 并且稀土离子 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 替代晶格中 Y^{3+} 的位置, 实现了离子掺杂^[9, 18]。图 1 表明晶体的形貌均为六方棱柱, 但是制备的颗粒尺寸却有所不同。通过粒径分布统计分析, 采用溶剂热法制备的晶体的尺寸约为 $200\text{ nm}\times 140\text{ nm}$ 。而热分解制备的颗粒尺寸约为 $1.1\text{ }\mu\text{m}\times 365\text{ nm}$ 。以两种不同粒径的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体为对象, 研究不同热处理温度对其形貌、尺寸、晶型以及发光性能的影响。

2.2 不同热处理温度对 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的影响

图 3 为溶剂热与热分解法制备的两种不同粒径颗粒的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 晶体的 TG-DTA 热分析曲线。从图 3(a)和 3(b)中可以发现两个共同点: (1)都有一个放热峰($\approx 330^{\circ}\text{C}$)和吸热峰($\approx 690^{\circ}\text{C}$)。前者是由于颗粒表面包覆的油酸分解所引起的放热效应, 后者是由于晶体熔化所带来的吸热效应; (2)在室温到 500°C 之间, 都有一个明显的失重现象。主要是油酸分解所引起质量损失。区别在于质量的损失不同, 溶剂热法制备的颗粒质量损失约为 5.6wt%, 而热分解法制备的晶体颗粒质量损失约为 2.0wt%。这主要是由于颗粒尺寸越小, 比表面积越大, 表面包覆的油酸质量越多, 在热处理过程中所引起质量损失就越大。

基于以上的差热分析结果, 我们选择热处理的初始温度为 500°C 。将两种不同粒径的颗粒在不同温度下进行热处理 2 h, 并对其进行 XRD 分析, 以便确定在热处理过程中的物相变化。如图 4 所示, 随着热处理温度的升高, $\beta\text{-NaYF}_4\text{:}20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 主

相的衍射峰强度越来越强, 说明晶体的结晶度随着热处理温度的升高而增强。但是当热处理温度升高到 620℃、660℃ 时, 衍射峰中开始出现其他物相的衍射峰, 如 α -NaYF₄ 和 Na₂CO₃。表明一部分晶体发生相转变($\beta \rightarrow \alpha$), 这与文献[7]报道的结果相符。而另一部分晶体开始发生熔化, 颗粒表面与空气中的 CO₂ 发生反应生成 Na₂CO₃。

图 5 为两种纳/微米粒径的颗粒经过不同温度处理后的 FT-IR 图谱。从图 5 中可以看出, 样品在 3439 cm⁻¹ 处有较宽的吸收峰, 主要对应于吸附水分子中 O-H 键的伸缩振动。在 2925 和 2852 cm⁻¹ 处的吸收峰主要是长烷基链中亚甲基(CH₂)不对称(ν_{as})和对称(ν_s)的伸缩振动。而在 1567 和 1464 cm⁻¹ 的吸收带分别对应于羧基(COOH)的不对称(ν_{as})和对称(ν_s)的伸缩振动。由此, 可以认为两种方法制备的纳/微米颗粒表面主要是包覆一层油酸配体^[19-20]。在热处理过程中, 这些红外吸收峰消失, 说明热处理的过程颗粒表面的油酸已经全部分解。这与 TG 曲线中所得出的结果一致。当热处理温度升高到 580℃ 的时候, 在 876 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 这对应于碳酸根基团的

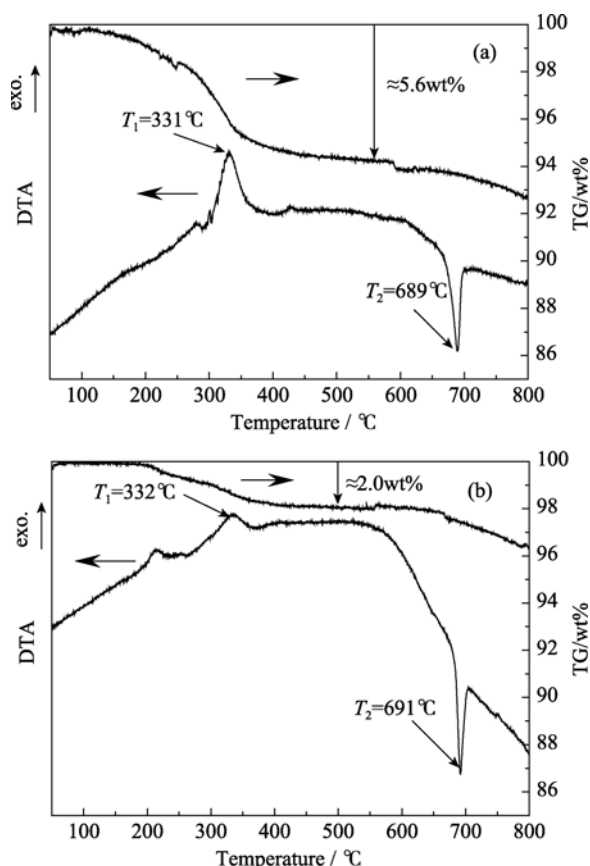


图 3 溶剂热法(a)和热分解法(b)制备的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ 颗粒的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ nano/microparticles prepared by solvothermal (a) and thermal decomposition method (b)

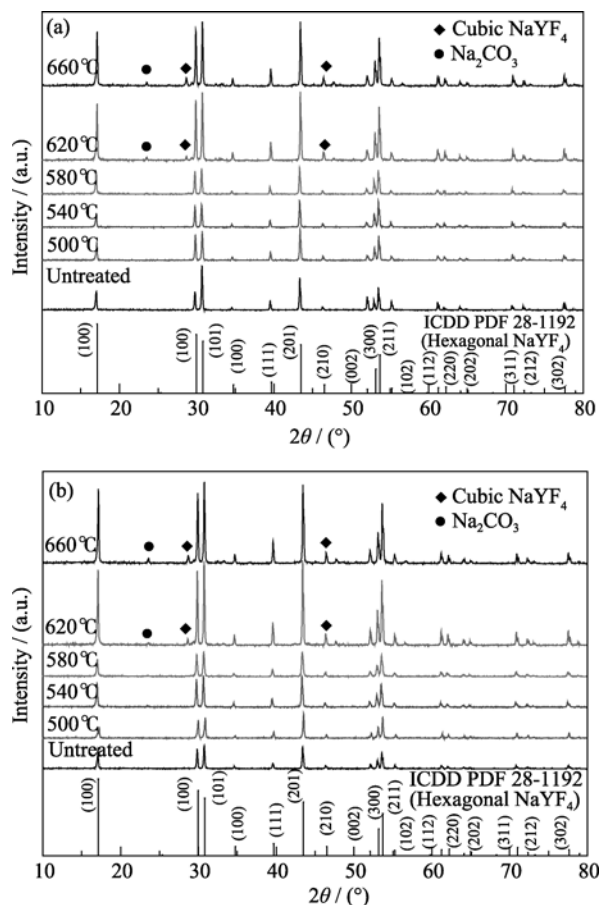


图 4 溶剂热法(a)和热分解法(b)制备的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ 颗粒经不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ nano/microparticles annealed by different temperatures (a) Solvothermal method; (b) Thermal decomposition method

面外弯曲振动, 在 672 cm⁻¹ 的吸收峰则对应于碳酸根基团的面内弯曲振动^[21], 表明当热处理温度达到 580℃ 的时候, 开始出现 CO₃²⁻ 基团。通过与 XRD 结果对比分析, 不难发现, 颗粒表面与空气中的 CO₂ 发生反应, 生成少量的 Na₂CO₃。并且随着热处理的温度升高, 表面反应生成的 Na₂CO₃ 增多, 在 XRD 图谱中就会出现其衍射峰。

图 6 为纳/微米颗粒在不同温度(500℃、580℃、660℃)处理下的 SEM 照片。通过对比发现, 随着热处理温度的升高, 颗粒之间的团聚现象越明显。500℃ 热处理后纳/微米的颗粒尺寸有所减小, 其形貌呈现圆形, 不再是规则的六边形形状, 主要是因为表面包覆的油酸配体的去除造成了表面缺陷的产生。不同的是, 在较低热温度处理下(500~580℃), 纳米颗粒的团聚程度比微米颗粒的团聚程度明显高。这是由于纳米颗粒比表面积大, 反应活性高, 较低热温度下就表现出较大程度的团聚, 乃至融合倾向。当热处理温度升至 660℃ 的时候, 两种粒径的颗粒都发生严重的融合现象, 形成不规则的大颗粒。正

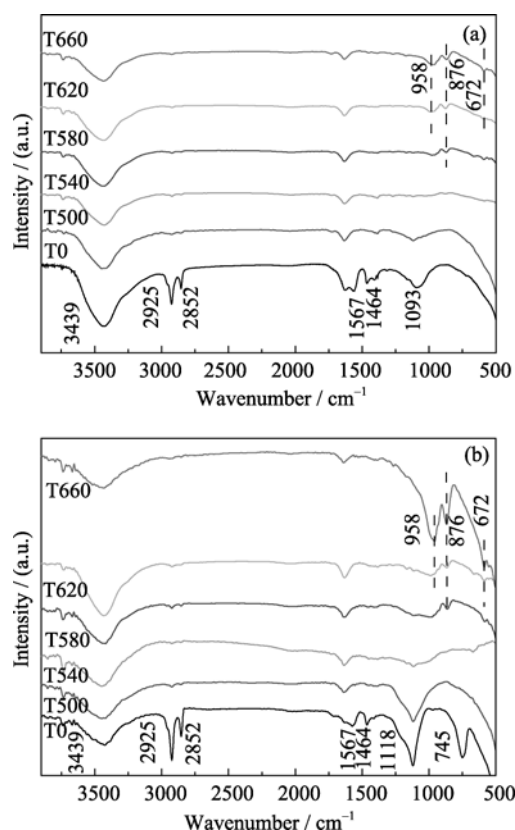


图 5 溶剂热法(a)和热分解法(b)制备的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ 颗粒在不同热处理温度下的 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR spectra of β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ nano/microparticles annealed by different temperatures
(a) Solvothermal method; (b) Thermal decomposition method

是这些情况的出现, 导致了热处理过程中不同粒径颗粒上转换发光性能的差异变化。

图 7 分别为纳/微米颗粒在不同温度处理下的上转换发射光谱图。在 980 nm 近红外激光激发下, 主

要有三个发射峰, 波长分别位于 523、542 (绿光)和 657 nm(红光), 分别对应于 Er³⁺能级的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{15/2} \rightarrow ^2I_{9/2}$ 跃迁。由于在 542 nm 处的发射光的强度很强, 所以两种粒径的样品都发出很强的绿光。随着热处理温度的升高(500~660℃), 两种不同粒径颗粒的发光(绿光与红光)强度都呈现先上升后下降的趋势, 并且在 580℃的时候达到最大值。分析认为其上转换发光的变化, 主要有几个方面的原因:

(1)经过热处理, 样品中有机分子的去除减少了表面油酸配体对稀土掺杂离子 Er³⁺的影响^[22]。而纳米颗粒比微米颗粒的比表面积大, 包覆的油酸配体较多, 所以有机配体对其发光强度的影响大。

(2)纳米颗粒比表面积较大, 油酸除去后表面的缺陷增多, 发光性能会降低。随着热处理温度的升高, 纳米颗粒团聚融合现象明显, 有利于降低表面缺陷浓度, 从而有利于发光强度的增加^[23]。

(3)随着热处理温度的上升, 晶体的结晶质量明显提高。样品结晶质量提高, 内部的缺陷浓度降低, 激光能量通过非辐射弛豫转移到陷阱能级的概率降低, 从而有利于上转换发光的提高^[24-25]。

(4)热处理温度一旦超过 580℃, 由于相转变和 Na₂CO₃ 的出现导致了部分稀土离子(Yb³⁺, Er³⁺)进入 α -NaYF₄ 和 Na₂CO₃ 中, 增加了无辐射弛豫的概率, 从而降低了上转换发光的效率。

而在 580℃处理下, 纳米颗粒热处理后的发光(绿光与红光)强度较未处理前都有较大的提高。主要有两个原因: (1)纳米颗粒表面包覆大量油酸配体的去除, 降低了多声子弛豫对稀土掺杂离子的影响;

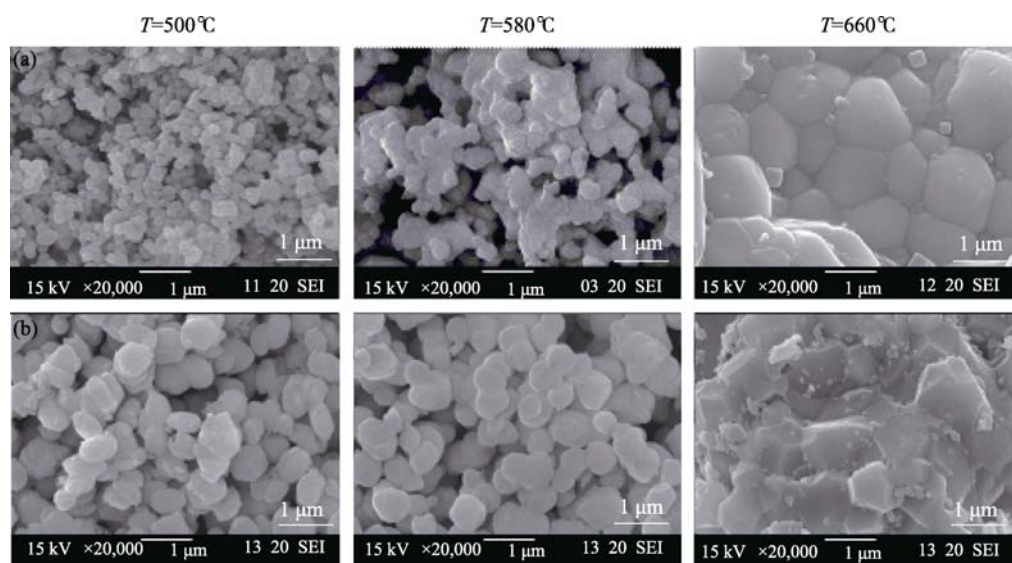


图 6 溶剂热法(a)和热分解法(b)制备的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ 颗粒经不同热处理温度的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ nano/microparticles annealed by different temperatures
(a) Solvothermal method; (b) Thermal decomposition method

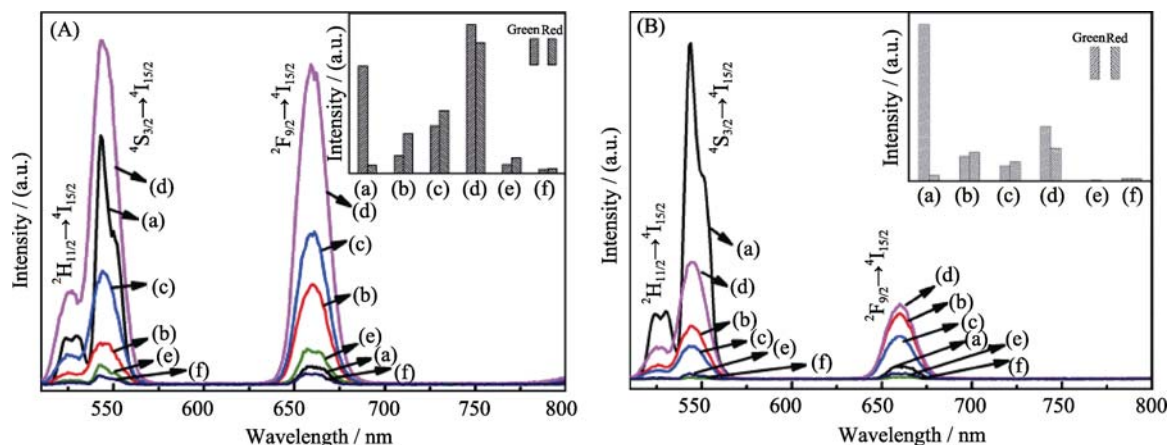


图7 溶剂热法(A)和热分解法(B)制备的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺颗粒在不同热处理温度下的发射光谱图

Fig. 7 Room temperature fluorescence spectra of β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺ nano/microparticles annealed by different temperatures (a)Unannealed; (b) 500°C; (c) 540°C; (d)580°C; (e) 620°C; (f) 660°C

(2)纳米颗粒比表面积大, 反应活性高, 颗粒之间的团聚现象减少了表面缺陷数量, 从而提高了上转换发光(红光与绿光)性能。微米颗粒的红光发光强度有所提高, 绿光发光强度却大不如未经热处理的样品。这可能是由于在油酸配体去除后, 微米颗粒较少发生团聚而在表面留下较多的缺陷位置, 增加了多声子弛豫的几率, 引起 Er³⁺红光能级布局数量相对增多, 使得红光强度相对增强。

3 结论

采用溶剂热法和热分解法制备了纳/微米的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺晶体, 并且对其进行不同温度的热处理。纳/微米颗粒的发光性能随着温度的提高, 呈现先上升后下降的趋势。由于结晶质量升高、缺陷的减少和有机配体的去除, 导致了纳/微米颗粒的发光性能随着热处理温度的升高而提高。而相转变和 Na₂CO₃ 的生成又大大降低了稀土离子的发光效率。其中, 当热处理温度达到 580°C 的时候, 纳/微米颗粒的发光强度都达到最大值。不同的是, 经过热处理, 纳米颗粒的发光(红光和绿光)性能较热处理前有较大的提高, 而微米颗粒的红光发光强度有所增强, 绿光发光强度却大大降低。实验结果表明, 热处理温度对不同粒径的 β -NaYF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺晶体发光性能的影响不尽相同。该结果可以为提高氟化物上转换发光纳/微米颗粒的发光强度提供有益参考。

参考文献:

- [1] Downing E, Hesselink L, Ralston J, *et al.* A three-color, solid-state, three-dimensional display. *Science*, 1996, **273**(5279): 1185–1189.
- [2] Chivian JS, Case W, Eden D. The photon avalanche: a new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters. *Applied Physics Letters*, 1979, **35**(2): 124–125.
- [3] Lodahl P, Van Driel AF, Nikolaev IS, *et al.* Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature*, 2004, **430**(7000): 654–657.
- [4] Shalav A, Richards B, Trupke T, *et al.* Application of NaYF₄: Er up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(1): 3505–3507.
- [5] Yi G, Lu H, Zhao S, *et al.* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors. *Nano Letters*, 2004, **4**(11): 2191–2196.
- [6] Menyuk N, Dwight K, Pierce J. NaYF₄: Yb, Er—an efficient upconversion phosphor. *Applied Physics Letters*, 1972, **21**(4): 159–161.
- [7] Mathews M D, Ambekar B R, Tyagi A K, *et al.* High temperature X-ray diffraction studies on sodium yttrium fluoride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **377**(1/2): 162–166.
- [8] Page R H, Schaffers K I, Waide P A, *et al.* Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(3): 996–1008.
- [9] Li C, Quan Z, Yang J, *et al.* Highly Uniform and Monodisperse β -NaYF₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) Hexagonal microprism crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties. *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**(16): 6329–6337.
- [10] Wang L, Li Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF₄ nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(4): 727–734.
- [11] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals. *Nano Letters*, 2007, **7**(3): 847–852.

- [12] Zhang X, Yang P, Li C, *et al.* Facile and mass production synthesis of β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 1D microstructures with multicolor up-conversion luminescence. *Chemical Communications*, 2011, **47(44)**: 12143–12145.
- [13] Teshima K, Lee S, Shikine N, *et al.* Flux Growth of highly crystalline $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystals with upconversion fluorescence. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11(4)**: 995–999.
- [14] Suzuki S, Teshima K, Wakabayashi T, *et al.* Low-temperature flux growth and upconversion fluorescence of the idiomorphic hexagonal-system NaYF_4 and $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystals. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11(11)**: 4825–4830.
- [15] Suzuki S, Teshima K, Wakabayashi T, *et al.* Novel fabrication of NIR-vis upconversion $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystal layers by a flux coating method. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(36)**: 13847–13852.
- [16] Yi G S, Chow G M. Synthesis of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ and $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$ nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16(18)**: 2324–2329.
- [17] Wang Q, Tan M C, Zhuo R, *et al.* A Solvothermal route to size-and phase-controlled highly luminescent $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ up-conversion nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10(3)**: 1685–1692.
- [18] Wang Z, Tao F, Yao L, *et al.* Selected synthesis of cubic and hexagonal NaYF_4 crystals via a complex-assisted hydrothermal route. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **290(1)**: 296–300.
- [19] Chen J, Guo C, Wang M, *et al.* Controllable synthesis of $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ upconversion nanophosphors and their application to *in vivo* imaging of *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(8)**: 2632–2638.
- [20] Qiu H, Chen G, Fan R, *et al.* Tuning the size and shape of colloidal cerium oxide nanocrystals through lanthanide doping. *Chemical Communications*, 2011, **47(34)**: 9648–9650.
- [21] Tatzber M, Stemmer M, Spiegel H, *et al.* An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, **5(1)**: 9–12.
- [22] Zhao J, Sun Y, Kong X, *et al.* Controlled synthesis, formation mechanism, and great enhancement of red upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals/submicroplates at low doping level. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112(49)**: 15666–15672.
- [23] Yu L, Song H, Liu Z, *et al.* Electronic transition and energy transfer processes in $\text{LaPO}_4\text{-Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109(23)**: 11450–11455.
- [24] Pradhan A, Zhang K, Loutts G, *et al.* Structural and spectroscopic characteristics of ZnO and ZnO:Er^{3+} nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, **16(39)**: 7123–7129.
- [25] Zhang X, Zhang J, Ren X, *et al.* The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ nanoparticles prepared by a coprecipitation technique. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181(3)**: 393–398.