

文章编号: 1000-7032(2012)05-0476-05

## 近红外光诱导下 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 体系中 $\text{Eu}^{3+}$ 的上转换发光

刘 叶, 于放达, 刘树森, 赵 丹, 何春风, 郑克志, 秦伟平\*

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 利用水热法制备得到  $\text{NaYbF}_4:0.01\%\text{Tm}^{3+},20\%\text{Eu}^{3+}$  上转换材料, 利用 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜及光谱测试技术分别对其进行了结构、形貌以及光谱性质的表征。在 980 nm 近红外激光激发下, 得到了  $\text{Eu}^{3+}$  的可见到紫外范围的上转换荧光发射。分析表明: 共掺杂  $\text{NaYbF}_4$  纳米材料中  $\text{Tm}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量传递对布居  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发态能级, 获得  $\text{Eu}^{3+}$  的上转换发光起着至关重要的作用。另外, 在实验中首次获得了  $\text{Eu}^{3+}$  对应于  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=0,1,2)$  能级跃迁的上转换光发射。

**关键词:** 铈; 纳米材料; 紫外; 上转换; 发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123305.0476

## Upconversion Luminescence of $\text{Eu}^{3+}$ in $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals Induced by 980 nm Excitation

LIU Ye, YU Fang-da, LIU Shu-sen, ZHAO Dan, HE Chun-feng, ZHENG Ke-zhi, QIN Wei-ping\*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,

Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wpqin@jlu.edu.cn

**Abstract:**  $\text{NaYbF}_4:0.01\%\text{Tm}^{3+},20\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals were synthesized by hydrothermal method. The crystalline phase, morphology, and optical properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and luminescent spectra. The samples are nano-rods with uniform size distribution. Their length is 500 nm and diameter is 200 nm on average. Under 980 nm near-infrared laser excitation, ultraviolet and visible upconversion luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  was obtained. In the codoped  $\text{NaYbF}_4$  nano-rods, the energy transfer from  $\text{Tm}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  and the bridging effect of  $\text{Tm}^{3+}$  ions play important roles in populating the high-energy excited states of  $\text{Eu}^{3+}$ . Furthermore, the upconversion emissions from  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=0,1,2)$  of  $\text{Eu}^{3+}$  were observed for the first time.

**Key words:**  $\text{Eu}^{3+}$ ; nanomaterials; ultraviolet; upconversion; luminescence

### 1 引 言

光频上转换是物理学中获得短波长发光十分

重要的方法, 它表示发光材料可以通过吸收多个来自激发光的低能量光子, 然后发射出一个高能量的光子。自 1966 年法国 F. Auzel 教授首次发

收稿日期: 2012-03-22; 修订日期: 2012-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(51072065); 吉林省科技发展计划(201105004, 20100702)资助项目

作者简介: 刘叶(1987-), 女, 湖北大冶人, 主要从事稀土掺杂上转换发光材料的研究。

E-mail: liuye420281@163.com, Tel: (0431)85168241-8325

现基于能量传递的上转换现象以来<sup>[1]</sup>,上转换发光就成为了研究热点,受到人们的高度重视和广泛研究。稀土离子具有丰富的能级和独特的4f电子结构,是研究上转换发光现象的理想对象。近年来,通过上转换的方式而获得的发光几乎覆盖了从红外、可见到紫外的全部波段,上转换材料和器件已经在激光、通信、能源、医疗、催化和军事等领域得到应用<sup>[2-9]</sup>。

稀土离子的发光性质与材料的结构有着非常密切的关系。对于 Eu<sup>3+</sup> 离子来说,由非简并的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级向多重态<sup>7</sup>F<sub>j</sub>能级发生跃迁的谱线数目可以反映终态<sup>7</sup>F<sub>j</sub>的晶体场劈裂,因此通常可将 Eu<sup>3+</sup> 作为荧光探针离子来研究稀土离子的局域结构。另外,稀土元素铕是极好的红色发光体,可以应用于生产彩色电视机的荧光粉<sup>[10]</sup>。目前有关 Eu<sup>3+</sup> 离子发光的报道中多数是关于 Eu<sup>3+</sup> 离子下转换发光的研究,而有关 Eu<sup>3+</sup> 离子上转换发光的研究报道却很少。在吉林大学秦伟平研究组开展相关研究工作之前,已有的文献仅报道了近红外光激发室温条件下 Eu<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1,2</sub>的上转换发射和 703 K 高温下的<sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub>发射<sup>[11-14]</sup>。2009年,秦伟平研究组在实验中采用 Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 作为“桥联”离子,利用 Yb<sup>3+</sup> 到 Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 以及 Tm<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 到 Eu<sup>3+</sup> 离子的有效的能量传递,第一次在实验上得到了 Eu<sup>3+</sup> 离子紫外区域来自<sup>5</sup>L<sub>j</sub>、<sup>5</sup>G<sub>j</sub>、<sup>5</sup>H<sub>j</sub>能级的上转换发光。来自 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>H<sub>j</sub>能级的上转换光发射是目前有报道的在近红外光激发下所得到的 Eu<sup>3+</sup> 的最短波长的上转换发光<sup>[15-16]</sup>。

与氧化物相比,氟化物具有更低的声子能量,所以掺杂在氟化物基质中的稀土离子具有更小的多声子弛豫速率,因此氟化物材料被广泛用作上转换发光的基质材料。本文选取 NaYbF<sub>4</sub> 作为基质材料,利用 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 作为双敏化剂对 Eu<sup>3+</sup> 的上转换发光特性进行了研究,对近红外光激发下 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> 三掺杂体系中 Eu<sup>3+</sup> 离子激发态能级可能的布居过程也给出了说明。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

本实验中使用的氧化铪(Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铈(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化镱(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)均购自山东鱼台化学

试剂有限公司,纯度为 99.99%。氟化钠(NaF)、浓硝酸(HNO<sub>3</sub>)、乙二胺四乙酸(EDTA)均为分析纯,所有化学试剂均直接用于化学反应,未经进一步提纯处理。

样品结构使用日本 Model Rigaku RU-200B X 射线衍射仪进行测试,测试电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描步宽为 0.02° (2θ)。辐射源为 Cu 靶 Kα1 辐射线(λ = 0.154 06 nm)。样品的尺寸及形貌使用 JEOL JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜进行测量。上转换发射光谱利用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪进行测量,测量上转换发光所使用激发光源为 980 nm 半导体激光器。所有测量均在室温下进行。

### 2.2 样品的制备

本实验利用水热法合成 NaYbF<sub>4</sub>:0.01% Tm<sup>3+</sup>, 20% Eu<sup>3+</sup> 样品<sup>[17]</sup>。将一定量的 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的固体粉末溶解于稀释的硝酸中,并配置浓度为 0.5 mol/L 的 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液和浓度为 0.01 mol/L 的 Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液备用。称量 1 mmol EDTA 溶解于 20 mL 去离子水中,并按照 n(Yb<sup>3+</sup>):n(Tm<sup>3+</sup>):n(Eu<sup>3+</sup>) = 79.99:0.01:20 的量比滴加 1 mmol 稀土硝酸盐水溶液,搅拌 1 h。然后向上述溶液中再加入 16 mmol 的 NaF 水溶液并继续搅拌,得到前驱物。继续搅拌 1 h,将此前驱物转移到一个 30 mL 的密闭的带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,置于 200 °C 烘箱中,反应 4 h。然后自然冷却到室温,收集沉淀,洗涤,在 8 500 r/min 转速下依次用去离子水和乙醇离心 4~5 次,将得到的产物放入真空干燥箱中,在 80 °C 下进行烘干,得到最终产物。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构和形貌表征

图 1 为粉末样品的 X 射线衍射(XRD)图,样品衍射峰位置与标准 JCPDS 卡片中 27-1427 中各衍射峰位置完全吻合,表明本实验中制备的样品为纯六角相的 NaYbF<sub>4</sub>。图 2(a)和(b)分别为所得样品的低放大倍数与高放大倍数的扫描电镜(SEM)照片。从图 2(a)中可以看出所制备样品的形貌为纳米短棒状结构,尺寸分布比较均匀;从图 2(b)中可以看出纳米短棒的平均长度在 500 nm 左右,平均直径在 200 nm 左右。

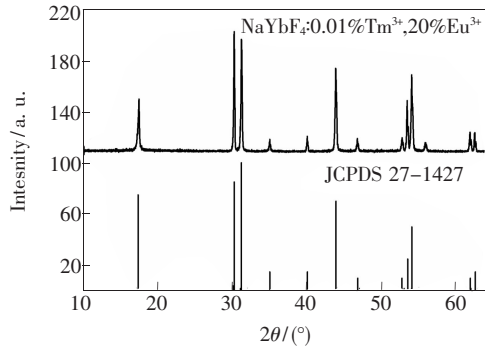


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of sample

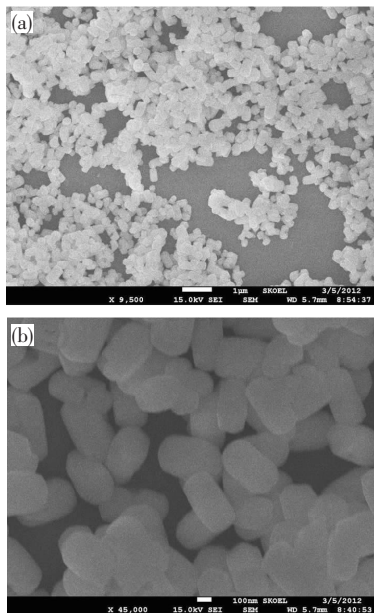


图 2 样品的扫描电镜图样

Fig. 2 SEM images of NaYbF<sub>4</sub>: 0.01% Tm<sup>3+</sup>, 20% Eu<sup>3+</sup>

### 3.2 光谱表征

图 3 为 980 nm 激光激发下得到的样品的上转换发射光谱。其中图 3(a) 的光谱范围为 250 ~ 750 nm, 图 3(b) 则是对图 3(a) 紫外区域(250 ~ 400 nm)上转换发光的放大。从图 3(a) 我们看到, 在近红外光激发下, 不仅可以获得 Tm<sup>3+</sup> 的上转换光发射, 还可以获得覆盖从紫外到可见区范围的 Eu<sup>3+</sup> 的丰富的上转换发光。其中 Tm<sup>3+</sup> 的上转换发射分别来自于如下跃迁:  $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$  (~ 291 nm),  $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$  (~ 346 nm),  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  (~ 362 nm),  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (~ 474 nm)<sup>[18]</sup>。Eu<sup>3+</sup> 离子可见波段的上转换发光分别对应于其  $^5D_{0,1,2,3}$  能级向下能级  $^7F_j$  所产生的跃迁, 具体对应关系如下:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (~ 693 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  (~ 643 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~ 614 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (~ 581 nm),

$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  (~ 554 nm),  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  (~ 535 nm),  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  (~ 510 nm),  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$  (400 ~ 460 nm)。另外, 在紫外区域, 我们也获得了 Eu<sup>3+</sup> 离子丰富的上转换发光, 如图 3(b) 所示。其中位于 ~ 327 nm、~ 382 nm、~ 398 nm 的这几个上转换发射分别对应 Eu<sup>3+</sup> 离子的  $^5H_{3,7} \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5G_{2,6} \rightarrow ^7F_0$  和  $^5L_6 \rightarrow ^7F_0$  的跃迁<sup>[15]</sup>。在更高能量的部分, 我们还获得了 ~ 298 nm、~ 303 nm、~ 306 nm、~ 312 nm 这几个来自 Eu<sup>3+</sup> 离子的  $^3P_0$  能级向基态能级  $^7F_j$  跃迁产生的上转换发光。值得说明的是, 这是第一次在近红外光激发下得到来自 Eu<sup>3+</sup> 离子  $^3P_0$  能级的上转换发光, 同时这在紫外光激发 Eu<sup>3+</sup> 离子的下转换发光研究中也未被报道过。这也是首次对 Eu<sup>3+</sup> 离子的  $^3P_0$  能级发射的报道。

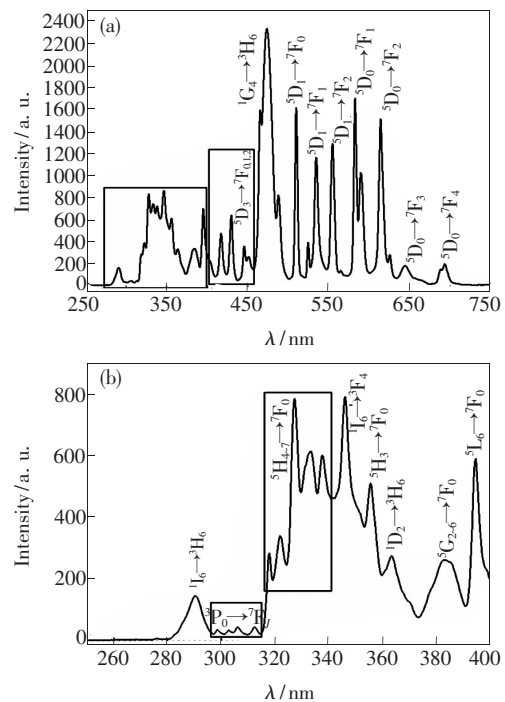
图 3 980 nm 激光激发下 NaYbF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 的上转换发射光谱。(a) 250 ~ 700nm; (b) 250 ~ 400 nm。Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of NaYbF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> pumped by 980 nm laser. (a) 250 ~ 700 nm; (b) 250 ~ 400 nm.

图 4 是 Yb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 的能级结构简图, 图中标示出了可能的上转换布居过程和能量传递过程。很多文献已经详细讨论过 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺体系中的能量传递上转换过程。在 980 nm 近红外光的泵浦下, Yb<sup>3+</sup> 持续不断地把吸收的能量传递给 Tm<sup>3+</sup> 以布居其  $^3H_5$ 、 $^3F_3$  ( $^3F_2$ ) 及  $^1G_4$  能级。

由于能量传递过程<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>):<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>(Tm<sup>3+</sup>)能量差较大(约3 500 cm<sup>-1</sup>),因此Tm<sup>3+</sup>的<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级不能直接通过能量传递布居,而是通过交叉弛豫过程<sup>3</sup>F<sub>3</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(Tm<sup>3+</sup>):<sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>(Tm<sup>3+</sup>)布居。Tm<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>2</sub>能级通过能量传递过程<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>):<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub>(Tm<sup>3+</sup>)布居,然后再无辐射弛豫到<sup>1</sup>I<sub>6</sub>能级<sup>[18]</sup>。因而,我们可以观察到Tm<sup>3+</sup>来自<sup>1</sup>I<sub>6</sub>、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>和<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的上转换发光。同时,Yb<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup>的合作敏化可使Eu<sup>3+</sup>产生600 nm附近的来自<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub>的发射<sup>[11-14]</sup>。此外,由于Tm<sup>3+</sup>和Eu<sup>3+</sup>离子彼此相对应能级间合适的能量匹配,Tm<sup>3+</sup>到Eu<sup>3+</sup>的能量传递过程(ET)对布居Eu<sup>3+</sup>离子的高能激发态也是有效的,这在我们研究组前期的工作中已经给出过证明。图中标注的可能的能量传递过程如下:ET<sub>1</sub><sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(Tm<sup>3+</sup>):<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>(Eu<sup>3+</sup>),ET<sub>2</sub><sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(Tm<sup>3+</sup>):<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>G<sub>j</sub>/<sup>5</sup>L<sub>6</sub>(Eu<sup>3+</sup>)和ET<sub>3</sub><sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(Tm<sup>3+</sup>):<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>I<sub>j</sub>/<sup>3</sup>P<sub>0</sub>/<sup>5</sup>F<sub>j</sub>(Eu<sup>3+</sup>)<sup>[15]</sup>。另外,Eu<sup>3+</sup>离子的低能态<sup>5</sup>D<sub>3,2,1,0</sub>可以通过其附近的上能级一系列的非辐射弛豫的方式进行布居。而处在<sup>5</sup>D<sub>3</sub>能级的Eu<sup>3+</sup>又可以通过激发态吸收过程吸收一个激发光光子,从而使<sup>5</sup>I<sub>j</sub>/<sup>3</sup>P<sub>0</sub>/<sup>5</sup>F<sub>j</sub>能级产生布居。

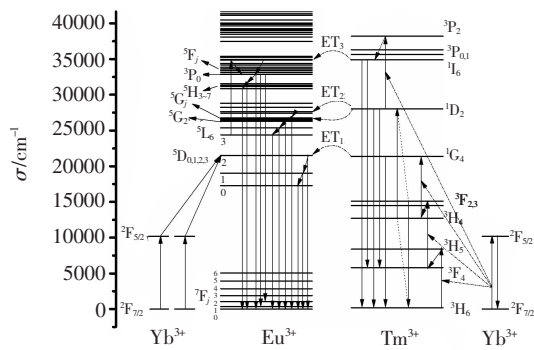


图4 Eu<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>和Tm<sup>3+</sup>的能级分布图以及可能的上转换布居过程

Fig.4 Energy level diagrams of Eu<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup> ions and possible upconversion processes

为了进一步理解Eu<sup>3+</sup>离子<sup>3</sup>P<sub>0</sub>能级的上转换布居过程,我们进一步研究了激发功率与上转换荧光强度之间的变化关系。在多光子的上转换过程中,样品发光强度与激发光功率之间存在幂指

数关系,发光强度正比于激发光功率的n次方,即I<sub>f</sub>∝P<sup>n</sup><sup>[19]</sup>。图5就是我们根据上述关系得到的双对数曲线图,拟合得到的数值n即为布居能级所需要的泵浦光源光子数。在图4中我们已经说明ET<sub>3</sub><sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(Tm<sup>3+</sup>):<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>I<sub>j</sub>/<sup>3</sup>P<sub>0</sub>/<sup>5</sup>F<sub>j</sub>(Eu<sup>3+</sup>)对布居Eu<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>0</sub>能级是有效的。由于布居Tm<sup>3+</sup>离子的<sup>1</sup>I<sub>6</sub>能级需要5个激发光光子,因此来自Eu<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>0</sub>能级的上转换发光应该是五光子上转换过程。而在图5中我们拟合得到的n=4.54(标准差为0.06),也是五光子过程,这就说明了我们在图4中所提出的Eu<sup>3+</sup>的上转换布居过程是正确的。

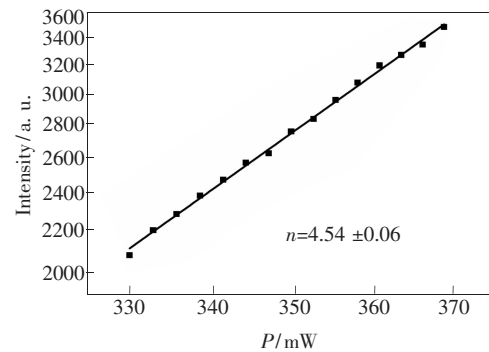


图5 980 nm 激光激发下,NaYbF<sub>4</sub>:0.01% Tm<sup>3+</sup>,20% Eu<sup>3+</sup> 样品中上转换发光强度与激发功率的关系曲线。

Fig.5 Excitation power dependence of upconversion luminescence in NaYbF<sub>4</sub>:0.01% Tm<sup>3+</sup>,20% Eu<sup>3+</sup> under 980 nm excitation

## 4 结 论

利用水热法制备得到 NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> 样品,利用XRD、SEM以及荧光光谱等手段分别对其结构、形貌及发光性质进行了表征。在980 nm激光激发下,在NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>材料中得到了Eu<sup>3+</sup>覆盖可见到紫外区域的上转换光发射,并首次观测到了Eu<sup>3+</sup>离子来自<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub>跃迁的五光子上转换发光。在Eu<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺体系中,Yb<sup>3+</sup>→Tm<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>的能量传递过程以及Tm<sup>3+</sup>在这个过程中所起到的“桥联”作用,对布居高能态的Eu<sup>3+</sup>以及获得Eu<sup>3+</sup>离子的上转换光发射起着至关重要的作用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Auzel F. Computeur quantique par transfert d'énergie de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  dans un tungstate mixte et dans un verre gemmate [J]. *Compt. Rend.*, 1966, 263B:317-318.
- [ 2 ] Zhao Y, Fleming S. All-solid state and all-fiber blue upconversion laser [J]. *Electron. Lett.*, 1996, 32(13): 1199-1200.
- [ 3 ] Jiang S, Zhang Y, Lim K M, *et al.* NIR-to-visible upconversion nanoparticles for fluorescent labeling and targeted delivery of siRNA [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(15):155101-1-9.
- [ 4 ] Xiong L Q, Chen Z G, Tian Q W, *et al.* High contrast upconversion luminescence targeted imaging in vivo using peptide-labeled nanophosphors [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81(21):8687-8694.
- [ 5 ] Kamimura M, Miyamoto D, Saito Y, *et al.* Design of poly(ethylene glycol)/streptavidin coimmobilized upconversion nanophosphors and their application to fluorescence biolabeling [J]. *Langmuir*, 2008, 24(16):8864-8870.
- [ 6 ] Wang M, Mi C C, Wang W X, *et al.* Immunolabeling and nir-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using  $\text{NaYF}_4$ : Yb, Er upconversion nanoparticles [J]. *ACS Nano.*, 2009, 3(6):1580-1586.
- [ 7 ] Richards B S. Enhancing the near-infrared spectral response of silicon optoelectronic devices via up-conversion [J]. *IEEE Transaction on Electron Devices*, 2007, 54(10):2679-2684.
- [ 8 ] Shalav A, Richards B S, Green M A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: up-conversion [J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2007, 91(9):829-842.
- [ 9 ] Qin Weiping, Zhang Daisheng, Zhao Dan, *et al.* Near-infrared photocatalysis based on  $\text{YF}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ /  $\text{TiO}_2$  core/shell nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46:2304-2306.
- [ 10 ] Ran Yingying, Zhao Junwei, Kong Xiangui. Controlled synthesis and luminescence properties of  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles/hexagonal prism [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):556-560 (in Chinese).
- [ 11 ] Wang Guofeng, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Enhancement of violet and ultraviolet upconversion emissions in  $\text{Yb}^{3+}$ /  $\text{Er}^{3+}$ -codoped  $\text{YF}_3$  nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2008, 31(2):296-299.
- [ 12 ] Liu Chunxu, Wang Yang, Zhang Jisen, *et al.* Energy transfer of  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  couples in  $\text{NaYF}_4$  microcrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):812-815 (in Chinese).
- [ 13 ] Maciel G S, Biswas A, Prasad P N. Infrared-to-visible  $\text{Eu}^{3+}$  energy upconversion due to cooperative energy transfer from an  $\text{Yb}^{3+}$  ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass [J]. *Opt. Commun.*, 2000, 178(1-3):65-69.
- [ 14 ] Jubera V, Garcia A, Chaminade J P, *et al.*  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  luminescent properties of the  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  phase [J]. *J. Lumin.*, 2007, 124(1):10-14.
- [ 15 ] Wang Lili, Xue Xiaojie, Qin Weiping, *et al.* Ultraviolet and violet upconversion fluorescence of europium (III) doped in  $\text{YF}_3$  nanocrystals [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(18):2781-2783.
- [ 16 ] Wang Lili, Qin Weiping, Wei Guodong, *et al.* Unusual radiative transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in Yb/Er/Eu tri-doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals under infrared excitation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 485(1-3):183-186.
- [ 17 ] Wang Guofeng, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Controlled synthesis and luminescence properties from cubic to hexagonal  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  and  $\text{Yb}/\text{Tm}$ ) microcrystals [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2009, 475(1-2):452-455.
- [ 18 ] Wang Guofeng, Qin Weiping, Zhang Jisen, *et al.* Size-dependent upconversion luminescence in  $\text{YF}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ /  $\text{Tm}^{3+}$  nanobundles [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129(11):1110-1113.
- [ 19 ] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(5):3337-3346.