

文章编号: 1000-7032(2014)11-1283-08

# 水热合成 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 及 $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的尺寸控制及发光性能研究

陈天珏, 陆春华\*, 崔腾丽, 刘晓霞, 丁明烨, 倪亚茹, 许仲梓

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

**摘要:** 采用水热法制备  $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  及  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , 通过改变温度、时间、pH、柠檬酸三钠浓度比、氟源浓度比及掺杂  $\text{Y}^{3+}$  浓度来调节颗粒的尺寸及研究其对发光强度的影响。通过 XRD、FE-SEM、PL 测试对样品进行表征分析。当溶液呈强酸性时, 形成的是纯  $\text{GdF}_3$  相; pH 提高后,  $\text{GdF}_3$  转变为  $\beta\text{-NaGdF}_4$  相。柠檬酸三钠含量的增加会抑制颗粒尺寸的生长从而降低发光强度。氟源含量的增加会使颗粒沿 (001) 面生长, 发光强度也增大。而随着掺杂  $\text{Y}^{3+}$  含量的增加, 颗粒尺寸增大, 发光强度呈现先下降后升高的趋势。

**关键词:**  $\text{NaGdF}_4$ ;  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4$ ; 颗粒尺寸; 发光强度

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143511.1283

## Hydrothermal Synthesis of $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ : Size Control and Luminescent Properties

CHEN Tian-jue, LU Chun-hua\*, CUI Teng-li, LIU Xiao-xia, DING Ming-ye, 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)

\* Corresponding Author, E-mail: chhlu@njtech.edu.cn

**Abstract:**  $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  and  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  crystals were synthesized by hydrothermal methods. The size and luminous intensity of the particles can be adjusted by changing the temperature, time, pH value, the molar ratios of trisodium citrate to  $\text{Ln}^{3+}$  ions,  $\text{F}^-$  to  $\text{Ln}^{3+}$  ions and  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Y}^{3+}$  ions. Diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectra, and field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) were used to characterize and analysis the samples. The low pH value is found to promote the formation of  $\text{GdF}_3$ , while  $\text{NaGdF}_4$  benefits from high pH value. The increasing of trisodium citrate content can restrain the growth of the particle to reduce the luminous intensity. The addition to the fluorine content accelerates the growth along (001) crystal orientation relative to (101) crystal orientation and further enhances luminous intensity. With the increasing of doped  $\text{Y}^{3+}$  content, particle size increases, while the luminous intensity show a trend of rising after decline first.

**Key words:**  $\text{NaGdF}_4$ ;  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4$ ; particle size; luminous intensity

收稿日期: 2014-07-12; 修订日期: 2014-07-29

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT1146); 江苏省高校自然科学研究重大资助项目(10KJA430016); 国家自然科学基金(20901040/B0111); 江苏高校优势学科建设工程(PADP); 江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX11\_0355)资助项目

## 1 引 言

在过去的数年里,由于在生物分析法<sup>[1-4]</sup>、固体激光器<sup>[5-6]</sup>、光通信技术<sup>[7]</sup>和显示技术<sup>[8]</sup>领域内有广阔的前景,稀土掺杂氟化物基质已经引起各国研究者的关注。在多种多样的稀土掺杂氟化物基质中,NaGdF<sub>4</sub>作为基质材料具有声子能量低、上转换效率高<sup>[9]</sup>、激活离子寿命长、能级跃迁丰富<sup>[10-11]</sup>等特点,是理想的发光基质材料之一。目前制备稀土氟化物的方法很多,常用的方法有水热法<sup>[12]</sup>、溶剂热法、熔盐法和微波法等。使用水热法合成掺杂不同稀土离子的NaGdF<sub>4</sub>的报道有很多,如Xin等<sup>[13]</sup>用水热法合成NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>、Shen等<sup>[14]</sup>用水热法合成NaGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Fei等<sup>[15]</sup>用水热法合成NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>以及Su等<sup>[16]</sup>用水热法合成NaGdF<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>。本文采用水热法制备NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>和Na(Y,Gd)F<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>上转换发光材料,研究了温度、时间、pH、表面活性剂含量、氟源含量以及掺杂Y<sup>3+</sup>浓度对颗粒尺寸及发光强度的影响。

## 2 实 验

### 2.1 试剂

所用原料均为分析纯,在使用的过程中都没有提纯。GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%)、ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%)、YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%)、YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%)从北京泛德辰科技有限公司购买。NaF(98%)、柠檬酸三钠(99%)从国药化学试剂有限公司购买。

### 2.2 样品制备

首先,称取一定量的GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O与适量的柠檬酸三钠在搅拌的情况下混合,反应30 min,得到稀土离子与柠檬酸根的络合物。加入适量的NaF,搅拌15 min。然后,将上述体系转移到100 mL的水热反应釜中,在220℃下反应24 h。将得到的样品在8 000 r/min的转速下离心3次,每次10 min。最后,将沉淀的产物置于80℃烘箱中保温12h,得到最终产物。

### 2.3 样品分析与表征

粉末的成分通过X射线衍射仪(XRD, D/

max-III, Rigaku)分析,辐射源为Cu K $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),扫描速度为20(°)/min,扫描范围为10°~80°。样品的尺寸和形貌通过日立SU8010型扫描电镜观察。样品的发光强度由荧光分光光度计(FL3-221 Jobin Yvon)测试,激光光源为980 nm半导体激光器。以上测试都是在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 温度对NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>的结晶性及发光强度的影响

图1(a)是在水热温度为160~220℃条件下所得产物(NGFA-1:160℃;NGFA-2:180℃;NGFA-3:200℃;NGFA-4:220℃)的XRD图。反应中其他条件均一致。由图可以看出,形成的产物都是纯 $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>相,但随着温度的提高,衍射峰的强度逐步增大,结晶性也在增强。

图1(b)是对应的上转换图谱。在980 nm激发下,可见光区域出现3个发射峰,分别位于529 nm(绿光),542 nm(绿光)和657 nm(红光)处,对应着Er<sup>3+</sup>的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>以及<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→

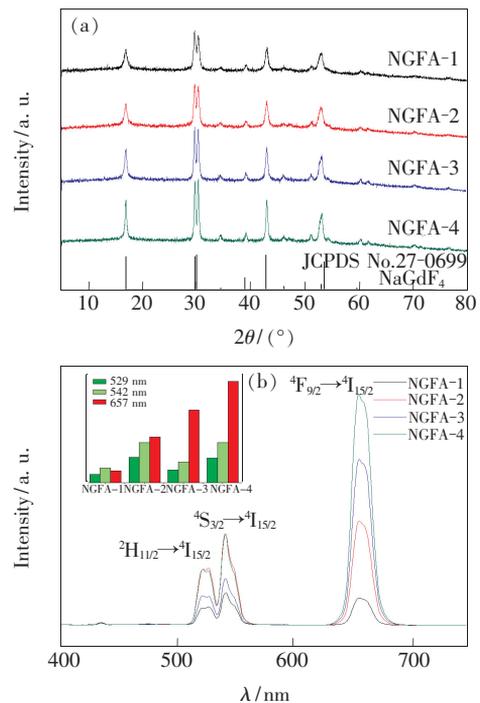


图1 不同水热温度下制备的NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>的XRD谱图(a)和上转换光谱(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and upconversion fluorescence spectra (b) of NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> synthesized by hydrothermal method under different temperatures

$^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。在 980 nm 激发下, 敏化离子  $\text{Yb}^{3+}$  的电子从基态  $^2\text{F}_{7/2}$  跃迁到激发态  $^2\text{F}_{5/2}$ 。处于激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  的电子返回到基态时, 将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$ , 使其从基态  $^4\text{I}_{15/2}$  跃迁至  $^4\text{I}_{11/2}$ , 后又接受另一来自于  $\text{Yb}^{3+}$  光子的能量跃迁至  $^4\text{F}_{7/2}$ , 该能级经多声子弛豫至  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$ , 产生  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁, 从而发出 529 nm 和 542 nm 的绿光。 $\text{Er}^{3+}$  的红光发射机理则是在跃迁至  $^4\text{I}_{11/2}$  后, 经多声子弛豫至  $^4\text{I}_{13/2}$  能级, 后又吸收一光子能量, 跃迁至  $^4\text{F}_{9/2}$ , 返回基态时发出红光。

从图中可以看出, 随着温度的升高, 稀土的红光部分发光强度也相应提高, 但绿光部分没有呈现该趋势。

### 3.2 时间对 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的结晶性及发光强度的影响

图 2(a) 是在水热时间为 4 ~ 24 h 条件下所得到产物 (NGFB-1: 4 h; NGFB-2: 8 h; NGFB-3: 12 h; NGFB-4: 24 h) 的 XRD 图。反应中其他条件均一致。由图可以看出, 形成的产物都是  $\beta\text{-NaGdF}_4$  相, 但随着时间的延长, 衍射峰的强度在逐步提高, 结晶性也在增强。

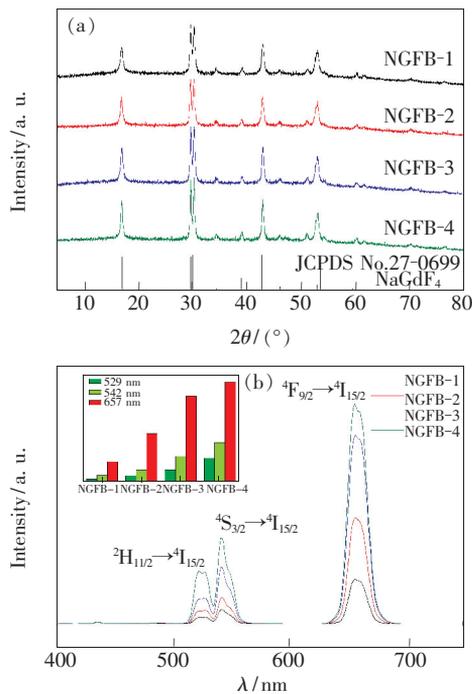


图 2 不同水热时间下制备的  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 XRD 谱图 (a) 和上转换光谱 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and upconversion fluorescence spectra (b) of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  synthesized by hydrothermal method under different time

图 2(b) 是相应的上转换谱图。与温度系列不同的是, 时间的延长, 使所得样品的红光与绿光部分的发光强度都相应提高。

### 3.3 pH 对 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的产物、颗粒尺寸及发光强度影响

图 3(a) 是 pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11 所得到产物 (NGFC-1: pH = 1; NGFC-2: pH = 3; NGFC-3: pH = 5; NGFC-4: pH = 7; NGFC-5: pH = 9; NGFC-6: pH = 11) 的 XRD 图, 反应中其他条件均一致。由图可以看出, pH = 1 时形成的是纯  $\text{GdF}_3$  相, pH = 3 时形成的是  $\text{GdF}_3$  和  $\text{NaGdF}_4$  的混相, 从 pH = 5 开始则形成了纯  $\text{NaGdF}_4$  相。这是由于  $\text{Na}^+$  与  $\text{Gd}^{3+}$  的离子半径相近, 所以当 pH 值较高时, 两者取代阳离子的位置是随机性的, 故而趋向于形成  $\text{NaGdF}_4$  相。但当 pH 值降低时, 溶液中  $\text{Na}^+$  的饱和度下降导致产物趋向于形成 Gd-F 晶种, 最后形成  $\text{GdF}_3$  相<sup>[17]</sup>。所以当 pH 值增大时, 体系的产物呈由  $\text{GdF}_3$  向  $\text{NaGdF}_4$  转变的趋势。

图 3(b) 是相应的 SEM 图。从图中可以看出: 当 pH = 1 时, 生成的单一  $\text{GdF}_3$  相为鹅卵石状, 颗粒的平均尺寸为 350 nm。当 pH = 3 时, 生成的  $\text{GdF}_3$  和  $\text{NaGdF}_4$  混相为片状, 平均尺寸为 2.8  $\mu\text{m}$ 。当 pH = 5 时, 生成的是单一  $\text{NaGdF}_4$  相, 平均尺寸为 250 nm。当 pH = 7 时, 生成的是单一  $\text{NaGdF}_4$  相, 为一个个团聚在一起的小粒子, 平均尺寸为 100 nm。当 pH 继续提高时,  $\text{NaGdF}_4$  形貌没有变化, 只是尺寸在进一步减小。当 pH = 9 时, 平均尺寸为 80 nm。而当 pH = 11 时, 平均尺寸则为 70 nm。这说明 pH 的提高不会改变  $\text{NaGdF}_4$  的形貌, 而会降低颗粒的尺寸。

从图 3(c) 可以发现, pH = 5 时制备的  $\text{NaGdF}_4$  相的上转换效率要远高于 pH = 1 时制备的  $\text{GdF}_3$  相, 但由于受到尺寸的限制, pH = 7, 9, 11 时制备的  $\text{NaGdF}_4$  相的发光效率反而不如  $\text{GdF}_3$  相。这说明颗粒的尺寸对  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换发光效率的影响很大。我们认为小粒子的表面猝灭是根本原因。每个波峰的总强度由粒子内部和表面的掺杂离子发光相加而成。由于表面的缺陷会使激发的能量猝灭, 所以表面的光发射强度相比较要弱于内部。随着颗粒尺寸的减小, 表面离子的数量在不断增多, 表面缺陷也在增多, 从而导致上转换效率明显下降<sup>[18]</sup>。

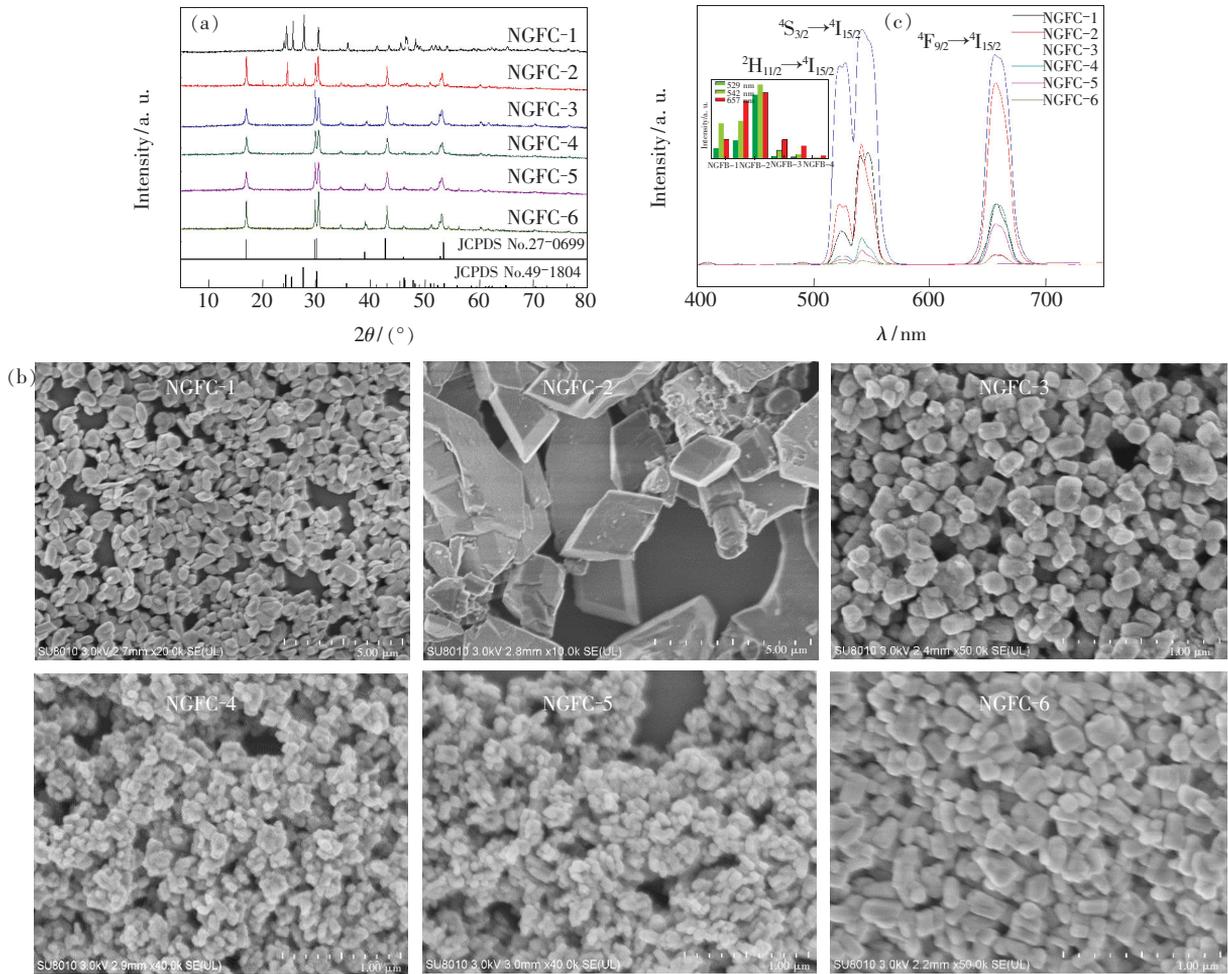


图 3 不同 pH 下水热制备的  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  的 XRD 谱图(a)、SEM 照片(b)以及上转换谱图(c)。

Fig. 3 XRD patterns (a), SEM images (b), and upconversion fluorescence spectra (c) of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  synthesized by hydrothermal method under different pH values, respectively.

### 3.4 柠檬酸三钠浓度对 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒尺寸及发光强度的影响

图 4(a)是  $n(\text{citric acid}):n(\text{Ln}^{3+}) = 0.5:1, 1:1, 2:1, 4:1$  条件下所得到产物(NGFD-1:(0.5:1);NGFD-2:(1:1);NGFD-3:(2:1);NGFD-4:(4:1))的 XRD 图。由图可以看出,得到的产物都是单一的  $\text{NaGdF}_4$  相。从图 4(b)可以看出,柠檬酸三钠的加入会抑制颗粒尺寸的生长。当柠檬酸三钠与稀土离子的量比为 0.5:1 时,颗粒的平均尺寸为 400 nm;而随着柠檬酸三钠加入量的增加,当  $n(\text{citric acid}):n(\text{Ln}^{3+}) = 1:1, 2:1$  时,颗粒的平均尺寸只有 200 nm;当  $n(\text{citric acid}):n(\text{Ln}^{3+}) = 4:1$  时,平均尺寸只有 100 nm 左右。从图 4(c)上转换谱图也能看出,颗粒的尺寸越小则发光强度也越小。这与  $\text{NaYF}_4$  相类似<sup>[19]</sup>。

### 3.5 氟源浓度对 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒尺寸及发光强度的影响

图 5(a)是  $n(\text{F}^-):n(\text{Ln}^{3+}) = 3:1, 6:1, 9:1, 12:1$  条件下所得到产物(NGFE-1:(3:1);NGFE-2:(6:1);NGFE-3:(9:1);NGFE-4:(12:1))的 XRD 图。可以看出不管氟源的加入量为多少,生成的都是单一  $\text{NaGdF}_4$  相,这与前面的系列相类似。根据 Gibbs-Thomson 理论,晶体的相对化学能主要与表面原子比相关,而表面原子比由整个晶体表面每个原子的自由键数目决定<sup>[20]</sup>。随着氟源的增多,多余的  $\text{F}^-$  离子覆盖在晶体表面,导致表面的自由键数目减少,从而降低表面化学能。由于  $\text{Gd}^{3+}$  在 (101) 面的密度大于 (001) 面的密度,所以对  $\text{F}^-$  的选择性吸收在 (101) 面大于 (001) 面,导致 (101) 面的表面能不断减少而 (001) 面的表面

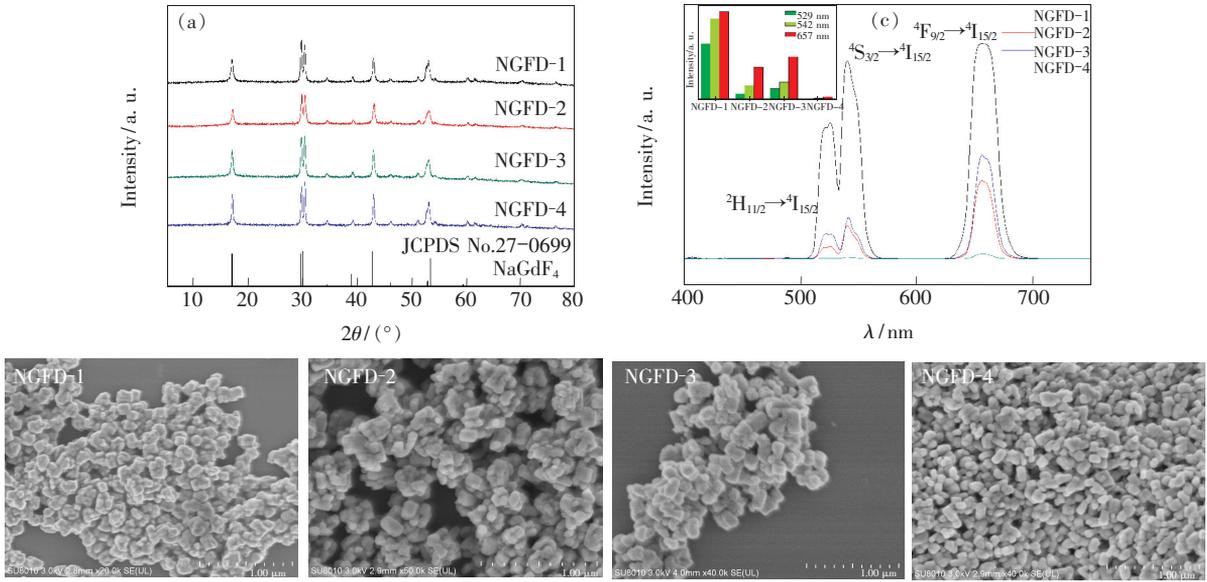


图 4 不同柠檬酸三钠与稀土离子量比条件下水热制备的  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 XRD 谱图(a)、SEM 照片(b)以及上转换谱图(c)。  
 Fig. 4 XRD patterns (a), SEM images (b), and upconversion fluorescence spectra(c) of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  synthesized by hydrothermal method under different molar ratio of citric acid:  $\text{Ln}^{3+}$ , respectively.

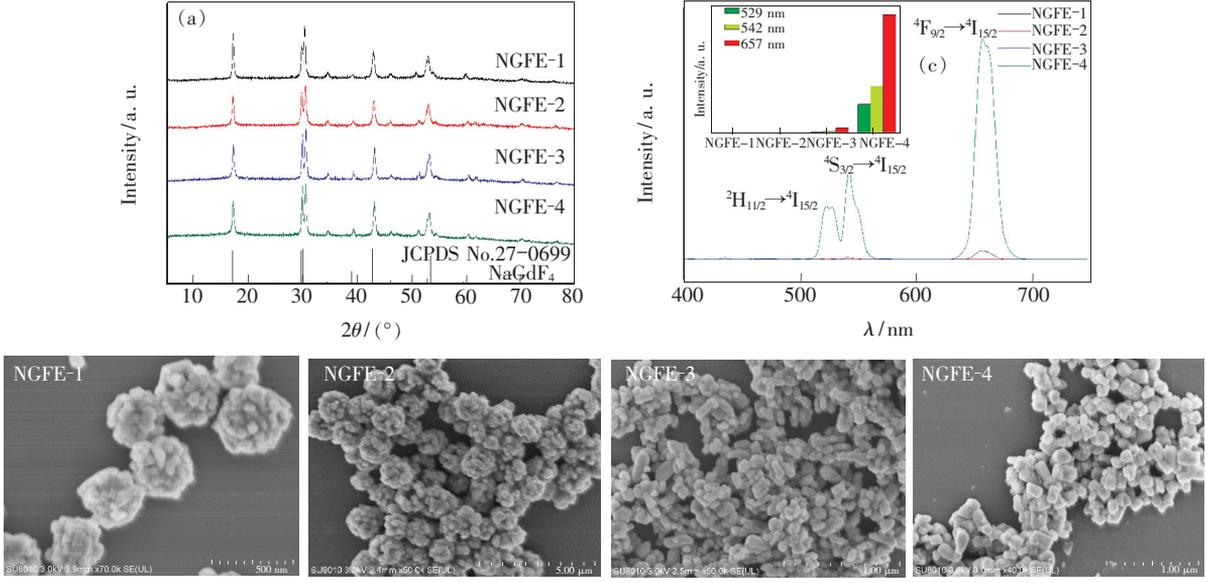


图 5 不同  $\text{F}^-$  浓度下水热制备的  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 XRD 谱图(a)、SEM 照片(b)以及上转换谱图(c)。  
 Fig. 5 XRD patterns (a), SEM images (b), and upconversion fluorescence spectra(c) of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  synthesized by hydrothermal method under different molar ratio of  $\text{F}^-:\text{Ln}^{3+}$ , respectively.

能不断增加。因此,随着氟源的增加,晶体沿着(001)面生长的速度大于(101)面的生长速度<sup>[21]</sup>。从图5(b)的SEM图也可以看出,随着氟源浓度的增加,颗粒由一个个团聚在一起的圆球状转变为小块状,尺寸也相应增加。从图5(c)的上转换光谱图可以看出,颗粒尺寸越大则发光强

度越大,且小块状颗粒的发光强度要比小圆球状颗粒的发光强度高出许多。

### 3.6 掺杂 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度对 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 颗粒尺寸及发光强度的影响

图6(a)是  $n(\text{Gd}):n(\text{Y}) = 0:0.78, 0.13:0.65, 0.26:0.52, 0.39:0.39, 0.52:0.26, 0.65:$

0.13, 0.78:0 条件下所得到产物 (NGFF-1: (0:0.78); NGFF-2: (0.13:0.65); NGFF-3: (0.26:0.52); NGFF-4: (0.39:0.39); NGFF-5: (0.52:0.26); NGFF-6: (0.65:0.13); NGFF-7: (0.78:0)) 的 XRD 图。可以看出随着  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的掺杂, 衍射峰的强度都在增大。而从 SEM 图上也可以看出, 当产物为单一的  $\text{NaGdF}_4$  相时, 为一个无规则状颗粒; 随着  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入, 颗粒的直径与厚度在相应增加, 并开始逐渐分散开来, 形成一个分散的六方片状颗粒。这说明  $\text{Y}^{3+}$  离子

的掺杂会增加  $\text{NaGdF}_4$  的尺寸。同时,  $\text{NaGdF}_4$  和  $\text{NaYF}_4$  生长机制的不同 ( $\text{NaGdF}_4$  比  $\text{NaYF}_4$  生长更快)<sup>[22]</sup> 导致随着  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  掺杂浓度的提高, 颗粒表面的缺陷增多。更进一步增加  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  含量时, 表面开始变平整, 缺陷在逐渐减少。这与图 6(c) 上转换谱图得到的结果一致。颗粒表面的缺陷越多, 无辐射跃迁的几率越大, 发光性能越差<sup>[23-24]</sup>。所以发光强度随着  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入先减少后开始逐步增大。

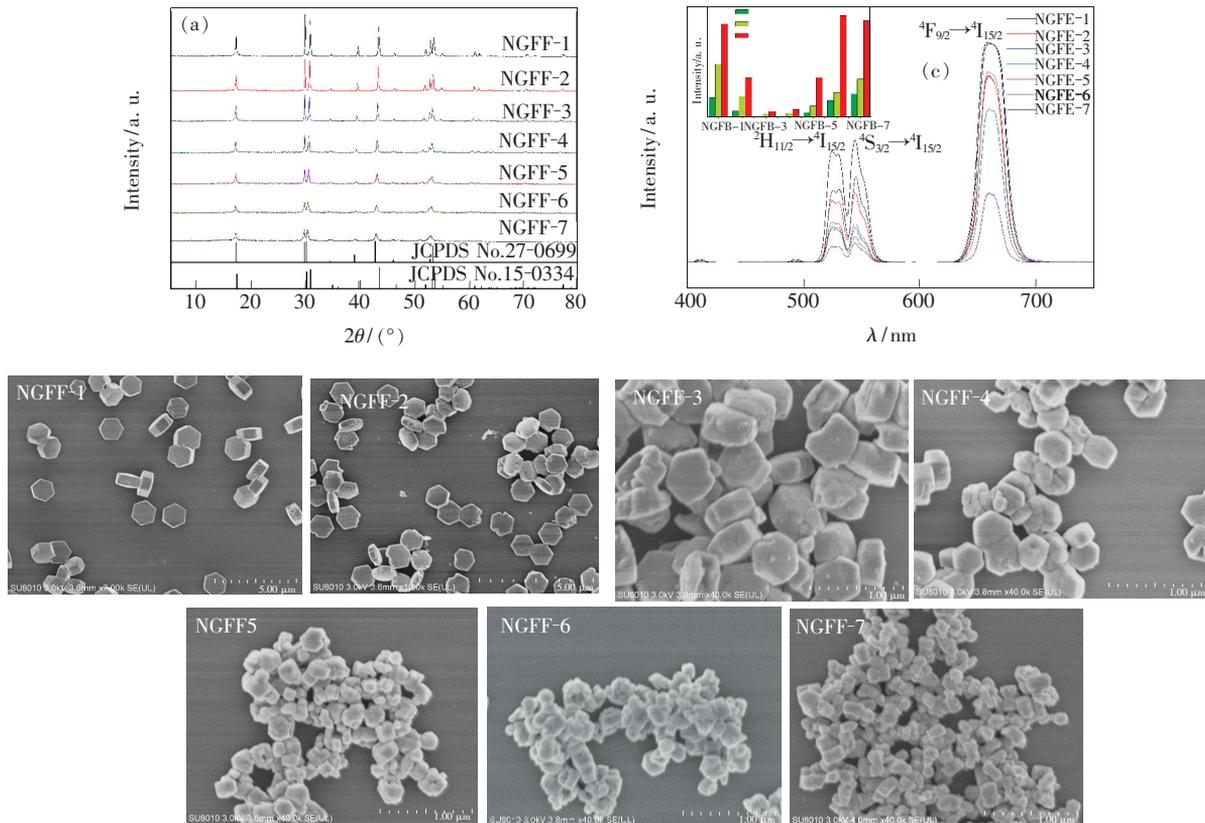


图 6 不同  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  掺杂浓度下水热制备的  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 XRD 谱图(a)、SEM 照片(b)以及上转换谱图(c)。

Fig. 6 XRD patterns (a), SEM images (b), and upconversion fluorescence spectra (c) of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  synthesized by hydrothermal method under different molar ratio of Gd:Y, respectively.

## 4 结 论

采用水热法合成  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  及  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 。通过控制反应的温度、时间、pH、柠檬酸三钠浓度、氟源浓度以及掺杂  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  含量来实现尺寸及发光强度的控制。当温度提高或时间延长时, 增加了结晶性, 从而导致了发光强度的提高。通过 pH 的调节

可以实现  $\text{GdF}_3$  与  $\text{NaGdF}_4$  的转化。pH = 1 时制备的  $\text{GdF}_3$  的发光强度低于 pH = 5 时制备的  $\text{NaGdF}_4$  的发光强度; 而碱性条件下, 由于尺寸的减小,  $\text{NaGdF}_4$  的发光强度反而不如  $\text{GdF}_3$ 。柠檬酸三钠含量的增加会抑制  $\text{NaGdF}_4$  的生长从而导致发光强度的降低。而氟源含量的增加, 由于覆盖效应会使晶体沿着 (001) 面生长的速度大于 (101) 面的生长速度, 从而使颗粒由球型变

长,发光强度也增大。掺杂 YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 含量的增加会导致颗粒的尺寸和分散性提高,同时表面缺陷先增加后减少,由此导致发光强度先减小后增大。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-173.
- [ 2 ] Wang F, Deng R R, Wang J, *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10:968-973.
- [ 3 ] Wang J W, Tanner P A. Upconversion for white light generation by a single compound [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(3):947-949.
- [ 4 ] Sivakumar S, Van Veggel F C J M, May P S. Near-infrared (NIR) to red and green up-conversion emission from silica sol-gel thin films made with La<sub>0.45</sub>Yb<sub>0.50</sub>Er<sub>0.05</sub>F<sub>3</sub> nanoparticles, hetero-looping-enhanced energy transfer (Hetero-LEET): A new up-conversion process [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(3):620-625.
- [ 5 ] Wang L Y, Yan R X, Huo Z Y, *et al.* Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44(37):6054-6057.
- [ 6 ] 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 Lett.*, 2004, 4(11):2191-2196.
- [ 7 ] Rakher M T, Ma L J, Slattery O, *et al.* Quantum transduction of telecommunications-band single photons from a quantum dot by frequency upconversion [J]. *Nat. Photon.*, 2010, 4:786-791.
- [ 8 ] Liu T C, Cheng B M, Hu S F, *et al.* Highly stable red oxynitride β-SiAlON:Pr<sup>3+</sup> phosphor for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(16):3698-3705.
- [ 9 ] Zhang X S, Yan C Y, Zheng H R. Spectroscopic study of the upconversion effect of Tm<sup>3+</sup> [J]. *Acta Photon. Sinica (光子学报)*, 2010, 39(8):1515-1518 (in Chinese).
- [ 10 ] Hagemuller P. *Inorganic Solid Fluoride Chemistry and Physics* [M]. New York: Academy Press Inc., 1985:477-492.
- [ 11 ] Yan R X, Li Y D. Down/up conversion in Ln<sup>3+</sup>-doped YF<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(5):763-770.
- [ 12 ] An Y, Yao C, Qiao X F, *et al.* Influence of Yb<sup>3+</sup> concentration on the fluorescence emission of Tm<sup>3+</sup> in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Acta Photon. Sinica (光子学报)*, 2010, 39(3):508-512 (in Chinese).
- [ 13 ] Xin Y H, Yuan H C, Li J J. Synthesis and strong near-infrared upconversion characteristics in rare earth doped NaGdF<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *Trans. Mater. Heat Treatment (材料热处理学报)*, 2013, 34(3):26-29 (in Chinese).
- [ 14 ] Shen H X, Wang F, Fan X P. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of NaGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> crystals [J]. *Rare Met. Mater. Eng. (稀有金属材料与工程)*, 2010, 39(2):415-417 (in Chinese).
- [ 15 ] He F, Niu N, Wang L, *et al.* Influence of surfactants on the morphology, upconversion emission, and magnetic properties of β-NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ln<sup>3+</sup> (Ln=Er, Tm, Ho) [J]. *Dalton Trans.*, 2013, 42:10019-10028.
- [ 16 ] Su Y K, Kyoungja W, Kipil L, *et al.* Highly bright multicolor tunable ultrasmall β-Na(Y, Gd)F<sub>4</sub>:Ce, Tb, Eu/β-NaYF<sub>4</sub> core/shell nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:9255-9263.
- [ 17 ] Gao D L, Gao W, Shi P, *et al.* pH- and surfactant-mediated tunable morphology and upconversion of rare-earth doped fluoride microcrystals [J]. *RSC Adv.*, 2013, 3:14757-14765.
- [ 18 ] Wang P C, Liu C X, Zhao H F, *et al.* Synthesis of hexagonal NaYF<sub>4</sub> nanoparticles and its particle size effect on conversion efficiency of Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> couples [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2012, 33(10):1068-1073 (in Chinese).
- [ 19 ] Gao S H, Liu F Y, Zhang B T, *et al.* Synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>@NaGdF<sub>4</sub>@TaO<sub>x</sub> multimodal nanoprobe for bioimaging applications [J]. *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 2013, 41(6):811-816 (in Chinese).
- [ 20 ] Deng H, Wang J W, Peng Q, *et al.* Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxyhalide nanobelts and nanotubes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11(22):6519-6524.
- [ 21 ] Chen Z, Liu Z Y, Liu Y, *et al.* Controllable synthesis, upconversion luminescence, and paramagnetic properties of NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> microrods [J]. *J. Fluor. Chem.*, 2012, 144:157-164.

- [22] Johnson N J J, Oakden W, Stanisz G J, *et al.* Size-tunable, ultrasmall NaGdF<sub>4</sub> nanoparticles: Insights into their T<sub>1</sub> MRI contrast enhancement [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(16):3714-3722.
- [23] Li C X, Yang J, Quan Z W, *et al.* Different microstructures of β-NaYF<sub>4</sub> fabricated by hydrothermal process: Effects of pH values and fluoride sources [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(20):4933-4942.
- [24] Niu N, Yang P P, He F, *et al.* Tunable multicolor and bright white emission of one-dimensional NaLuF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln = Er, Tm, Ho, Er/Tm, Tm/Ho) microstructures [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(21):10889-10899.
- [25] Gao S H, Liu F Y, Zhang B T, *et al.* Synthesis of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>@NaGdF<sub>4</sub>@TiO<sub>x</sub> multimodal nanoprobe for bioimaging applications [J]. *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学), 2013, 41(6):811-816 (in Chinese).



陈天珏(1989-),男,江苏无锡人,硕士研究生,2012年于南京工业大学获得学士学位,主要从事 NaGdF<sub>4</sub>的合成制备及其与玻璃的复合的研究。

E-mail: chentianjue@njtech.edu.cn



陆春华(1974-),男,江苏泰州人,博士,教授,博士生导师,2002年于南京工业大学获得博士学位,主要从事光转换与光催化纳米材料、光热转换功能陶瓷材料与稀土功能玻璃的研究。

E-mail: chhlu@njtech.edu.cn

## 向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新能力,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等20余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、材料物理和化学、液晶光学与光子学、生物液晶;液晶显示、有机电致发光显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、场发射显示、3D显示、微显示、真空各类荧光显示、电致变色显示及其他新型显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术和器件应用、显示材料和器件的测试方法与技术、与显示相关的成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿和订阅。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价40元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/O4

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com