

文章编号: 1000-7032(2014)12-1437-06

微米级 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的水热合成及其荧光性能研究

陶萍芳^{1*}, 庞起², 覃利琴¹, 莫炳桂¹

(1. 玉林师范学院 化学与材料学院, 广西 玉林 537000;

2. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530003)

摘要: 分别以 EDTA-2Na 和柠檬酸钠为辅助剂, 采用温和的水热法合成了六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料。利用 XRD、SEM、荧光分光光度计和 FT-IR 对样品的结构、形貌和荧光进行了表征。在反应温度为 140 °C、反应时间为 24 h 的水热条件下, 得到的样品均为纯六方相的 NaYF_4 。以 EDTA-2Na 为络合剂合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为 20 μm 的微米级球形, 而以柠檬酸三钠为辅助剂合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为长度约为 1.8 μm 的六棱柱微晶棒。样品的尺寸分布均匀、分散性好。辅助剂在微晶体的形貌控制过程中起了很大作用。在 395 nm 光的激发下, $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射出蓝白色光, 微米级球形体的荧光强度明显强于微晶棒。

关键词: $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$; 水热合成; 微球; 荧光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143512.1437

Hydrothermal Synthesis and Fluorescence Properties of Micro-size $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

TAO Ping-fang^{1*}, PANG Qi², QIN Li-qin¹, MO Bing-gui¹

(1. School of Chemistry & Materials, Yulin Normal University, Yulin 537000, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530003, China)

* Corresponding Author, E-mail: tpf005@126.com

Abstract: $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ fluorescence powders were synthesized by mild hydrothermal method using EDTA-2Na as the complexing agent or sodium citrate as the assistant agent. Some physical properties were characterized by powder-X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectra, and FT-IR. XRD results show that all the samples synthesized at 140 °C for 24 h are pure hexagonal phase NaYF_4 . SEM images indicate that the as-prepared $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ is uniform microsphere with diameter of about 20 μm using EDTA-2Na as the complexing agent, while hexagonal prism microrod with length of 1.8 μm using sodium citrate as the assistant agent. EDTA-2Na and sodium citrate, as assistant agent introducing into the reaction system, play a critical role in the morphology control. The morphology of the microsphere and hexagonal prism microrod is determined by the complexation of EDTA-2Na and the selective adsorption of sodium citrate, respectively. The samples mainly emit blue-white light under 395 nm excitation. The fluorescence intensity of $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ microsphere is much stronger than that of microrod.

Key words: $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$; hydrothermal synthesis; microsphere; fluorescence

收稿日期: 2014-07-23; 修订日期: 2014-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(21363027); 广西科技攻关计划(2012AA07043); 玉林师范学院校级青年科研项目(2011YJQN26)资助

1 引 言

近几十年来,稀土离子掺杂的氟化物由于它们的电学和光学特性以及作为上转换材料和下转换材料基质方面的广泛应用,一直受到广泛关注^[1-4]。NaYF₄ 具有较低的声子能量和窄的发射带,在高温下具有很好的稳定性和耐久性,是一种非常好的荧光材料基质^[5],在光显示^[6]、生物标记^[7]、固体激光器^[8]等领域有很大的潜在应用价值。根据合成条件和合成方法的不同,NaYF₄ 可具有两种晶体结构,即立方相(α -NaYF₄)和六方相(β -NaYF₄)晶型^[9-11]。对于各种荧光活性离子,六方相 β -NaYF₄比立方相 α -NaYF₄更适合作为基质,因此,如何可控合成高质量六方相的NaYF₄是成功实现高荧光效应的关键^[5]。合成具有新颖形貌的稀土掺杂微晶 NaYF₄ 荧光粉将会进一步拓展新型形貌与荧光性能之间的关系。但是现有研究主要是关注于 NaYF₄ 纳米晶的合成^[12-16],而较少涉及到微晶 NaYF₄ 的制备。NaYF₄ 的传统制备方法是固相反应法,但是固相反应得到的样品纯度不高,常常含有 YOF: Ln³⁺ 以及其他高声子能量的杂质,从而影响样品的发光性能。水热/溶剂法的反应条件温和、反应活性高,合成的颗粒结晶度高、分散性好、掺杂均匀、易于控制晶体形貌,是一种制备不同稀土离子掺杂的 NaYF₄ 无机荧光材料的高效合成方法^[17-18]。

最近,研究人员采用共沉淀法和水热法制备了不同形貌的 NaYF₄ 纳米结构,如支状纳米晶^[19]、六方微棱柱晶体^[20-22]、纺锤结构^[23]和纳米阵列结构^[24]等。本文以 EDTA-2Na 为络合剂,采用温和、简单的水热法合成了形貌均一、分散性好的微米级球形 NaYF₄:Eu³⁺。在同样的水热条件下,改柠檬酸三钠为辅助剂,合成了六棱柱微晶棒 NaYF₄:Eu³⁺ 荧光材料。用晶核成熟机理阐述了球形体和六棱柱微晶棒 NaYF₄ 的生长过程。分析认为,EDTA-2Na 和柠檬酸三钠在晶体的生长过程分别起到络合和吸附的作用,调控形成球形体和六方棱柱形貌微晶体。稀土发光材料的发光效率与材料的形貌(尺寸和形状)密切相关。徐叙瑗院士在《发光学与发光材料》中指出:“球形或规则多面体形貌的粒子可以提高泵浦能量的吸收效率,从而提高发光效率”。因此,本实验中

合成的微米级的球形体和六棱柱微晶棒 NaYF₄:Eu³⁺ 将在光显示、光发射二极管(LEDs)等领域有潜在的应用价值。

2 实 验

2.1 试剂

实验所用的 Y₂O₃ 和 Eu₂O₃ 等稀土氧化物为国药集团高纯试剂,其他试剂均为分析纯,实验前未经任何处理。试验中所用水为普通蒸馏水。

2.2 稀土硝酸盐的配制

分别称取一定量的 Y₂O₃ 和 Eu₂O₃ 于烧杯中,加入浓硝酸并加热使其溶解,加热除去多余的硝酸,冷却后定容配制成浓度为 0.5 mol/L 的 Y(NO₃)₃ 和 Eu(NO₃)₃ 硝酸盐溶液。

2.3 球形体 NaYF₄:Eu³⁺ 的合成

准确量取 5.7 mL Y(NO₃)₃ 和 0.3 mL Eu(NO₃)₃ 溶液,使 Eu³⁺ 的掺杂摩尔分数为 5%,混合在一个 100 mL 的小烧杯中。然后,将烧杯放入水温为 30 °C 的恒温磁力搅拌器中搅拌 10 min,按 $n(RE):n(F)=4:1$ 的量比加入 KF·2H₂O 到稀土混合溶液中,再将 EDTA-2Na(量比为 1:1,用 10 mL 蒸馏水溶解)加入混合液,搅拌 20 min,随后将混合溶液转移到 50 mL 的高压釜中,加入蒸馏水使填充度在 80%。将反应釜紧紧密封,在 140 °C 下反应 24 h 后自然冷却至室温,产物过滤后用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,最后在 80 °C 下干燥 2 h。

2.4 六棱柱微晶棒 NaYF₄:Eu³⁺ 的合成

合成条件同上,只是使用的络合剂换成柠檬酸三钠。

2.5 样品的表征

样品用德国布鲁克公司生产的 X 射线衍射仪(D8XRD 型)、FEI 公司生产的 Quanta 250 型场发射扫描电子显微镜、日立 F-2500 型荧光分光光度计和傅里叶-红外光谱(Spectrum 100)进行表征。

3 结果与讨论

3.1 样品的结构分析

图 1 是在反应温度为 140 °C、反应时间为 24 h 下得到的样品的粉末 XRD 图。从图中可以看出,所得产物均具有纯六方相 NaYF₄ 结构(晶格参数 $a=0.596$ nm, $b=0.350$ nm),与标准卡 JCPDS No. 16-0334 基本一致,具有 $P63/m(176)$ 空间点群结构,没有发现其他物相衍射峰存在,表明所

合成的样品为纯相的 NaYF₄ 晶体。产物的衍射峰比较尖锐, 表明在温和的水热温度下(140 °C)得到的产物结晶度高。以 EDTA-2Na 为络合剂得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品的衍射峰强度略有不同, 可能是不同形貌所引起的。

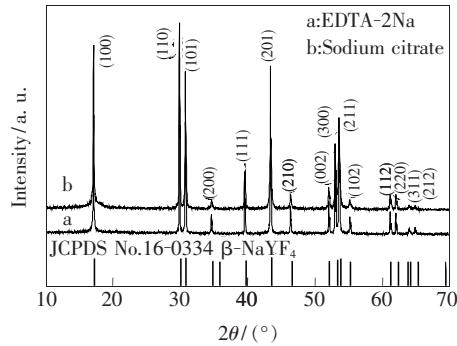


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

3.2 样品的形貌与生长机理分析

3.2.1 样品的形貌

图 2 是反应温度为 140 °C、反应时间为 24 h 的条件下合成的 NaYF₄: Eu³⁺ 的 SEM 照片, 图 2

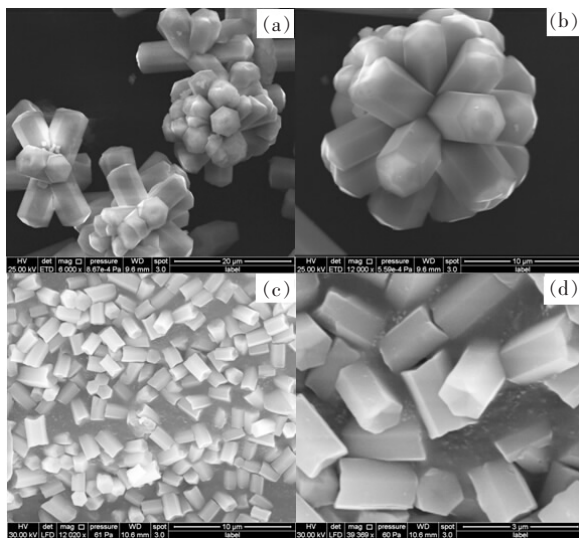


图 2 以 EDTA-2Na 为络合剂得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品的低倍 (a) 和高倍 (b) SEM 照片, 以及以柠檬酸钠为辅助剂得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品的低倍 (c) 和高倍 (d) SEM 照片。

Fig. 2 Low resolution (a) and high resolution (b) SEM images of NaYF₄: Eu³⁺ sample synthesized with EDTA-2Na as the complexing agent, and low resolution (c) and high resolution (d) SEM images of NaYF₄: Eu³⁺ sample synthesized with sodium citrate as the assistant agent, respectively.

(a)、(b) 是以 EDTA-2Na 为络合剂得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品的低倍和高倍 SEM 照片, 图 2(c)、(d) 则是以柠檬酸钠为辅助剂得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品的低倍和高倍 SEM 照片。从图中可以看出, 在 EDTA-2Na 为络合剂的条件下, 形成了六棱柱枝晶以一个点为中心向外发射生长的直径约为 20 μm 的球形体, 形貌均一, 分散均匀。由此可推测 NaYF₄ 在本实验的水热条件下是成核生长。更有意思的是从高倍数图还可以观察到, 组成球形体的六棱柱直径约为 4.5 μm, 顶端面有些是凸面, 有些则是凹面。而在柠檬酸钠为辅助剂的条件下, 得到的 NaYF₄: Eu³⁺ 样品是长度约为 1.8 μm 的六方棱柱状微晶棒, 形貌均一, 分散性均匀, 表面比较光滑, 没有缺陷, 端面向内形成凹面。这与 XRD 分析中的结晶度较好的结果是一致的。

对球形体和微晶棒 NaYF₄ 的生长机理可用晶核成熟机理阐述。晶体最终形貌的形成可分为两步: 晶核的形成和晶体生长过程, 如图 3 所示。

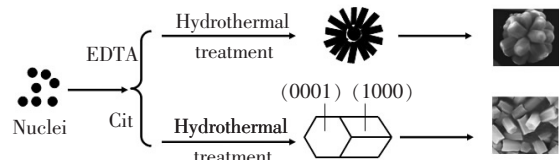


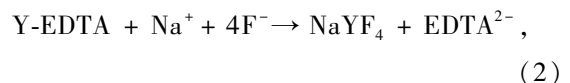
图 3 球形体和六棱柱微晶棒的形成过程

Fig. 3 Evolution process of microspheres and hexagonal prism microrod

3.2.2 球形体 NaYF₄ 的形成过程

水热处理之前, 在稀土溶液和 KF 形成的混合溶液中形成晶核, 如图 3 所示。加入 EDTA-2Na 后, EDTA 以络合作用与 Y³⁺ 离子相结合, 发生的反应方程式如下:

$Y^{3+} + EDTA^{2-} \rightarrow Y-EDTA$ (络合作用), (1)
络合作用防止了微粒聚集, 降低了成核速率, 可以控制晶核的大小^[25-26]。在水热条件下, 随着反应温度的提高, 反应时间的延长, 晶核处的 EDTA 慢慢释放出来的稀土离子与 Na⁺ 和 F⁻ 结合, 发生的反应方程式如下:



再由晶核生长出六方枝晶, 枝晶发射生长, 晶核缩小消失。由于六方相的 NaYF₄ 比较稳定, 所以形

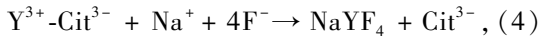
成了六方相的 NaYF_4 , 最后生长成图 2(b) 所示的球形体。

3.2.3 微晶棒 NaYF_4 的形成过程

与球形体 NaYF_4 的形成过程一样, 前期先形成晶核(图 3)。加入柠檬酸三钠之后, 水解的柠檬酸分子与 Y^{3+} 之间的作用是以吸附为主:



柠檬酸分子选择性地吸附在晶体的不同晶面, 改善了微粒间的团聚。在水热条件下, 与柠檬酸分子结合的 Y^{3+} 离子慢慢脱附, 与 Na^+ 和 F^- 结合:



晶体表面能越高, 晶体沿着该晶面方向生长速度就越快。在水热条件下, 柠檬酸会选择性地吸附在晶体的 (1000) 晶面, 降低该晶面的表面能, 控制晶面的生长速度; 而在 (0001) 晶面, 离子的表面能较高, 生长速度较快^[24], 形成了较稳定的六方相 NaYF_4 结构, 如图 2(d) 所示。

3.3 样品的荧光性能分析

图 4 是监测波长为 511 nm 时得到的 NaYF_4 : Eu^{3+} 样品的激发光谱。球形体和六棱柱样品的光谱均出现 5 个明显的激发峰, 最强的激发峰位置在 395 nm, 且球形体的激发峰强度明显大于六棱柱微晶棒, 这进一步证实样品的形貌与发光性质有很大的联系。其中 365 nm 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 跃迁, 385 nm 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ 跃迁, 最强激发峰 395 nm 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁, 417 nm 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 跃迁, 466 nm 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁^[20]。

图 5 是在最强的激发峰波长 395 nm 的激发下, 在 425 ~ 750 nm 范围内得到的 NaYF_4 : Eu^{3+} 样品的发射光谱, 包括了 Eu^{3+} 从激发态 ${}^5\text{D}_{0-3}$ 到基态 ${}^7\text{F}_J$ 的所有发射峰。与激发光谱类似, 球形体的发射峰强度明显大于微晶棒, 进一步证实样品

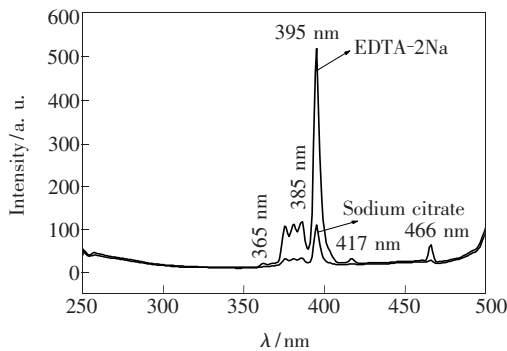


图 4 样品的激发光谱, $\lambda_{\text{em}} = 511$ nm。

Fig. 4 Excitation spectra of the samples, $\lambda_{\text{em}} = 511$ nm.

的形貌对荧光强度有非常大的影响。其发射峰对应的能级跃迁分别为 429 nm: ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_2$; 445 nm: ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$; 465 nm: ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$; 489 nm: ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$; 511 nm: ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$; 526 nm: ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$; 537 nm: ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$; 557 nm: ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$; 593 nm: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$; 617 nm: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$; 697 nm: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ^[25]。最强发射峰为 511 nm。从荧光发射光谱中可以清楚地看到, 样品表现为 Eu^{3+} 的蓝白光^[20], 与参考文献 [20] 相比, 发射峰发生了红移, 这可能是由合成的特殊形貌的球形体和微晶棒引起的。

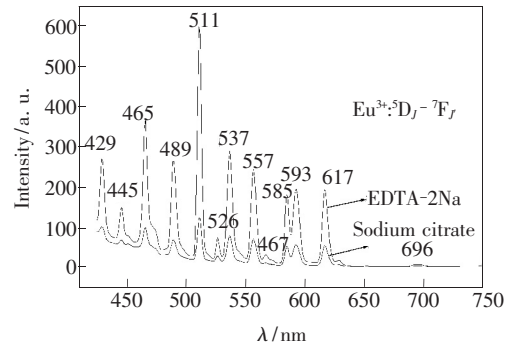


图 5 样品的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm。

Fig. 5 Emission spectra of the samples, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm.

3.4 样品的红外光谱分析

为了进一步分析合成样品的表面性质, 我们

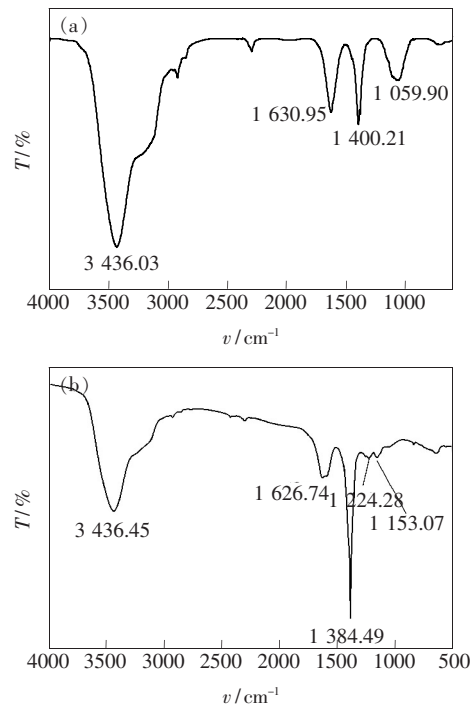


图 6 样品的红外光谱。(a) 球形体; (b) 六棱柱微晶棒。

Fig. 6 FT-IR spectra of the samples. (a) Microsphere.

(b) Hexagonal prism microrod.

对样品进行了傅里叶-红外光谱测试(KBr 压片), 结果见图 6。从图 6(a) 中可以看出, 球形 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的表面吸附有 EDTA^{2-} , 在 $3\,436.03\text{ cm}^{-1}$ 处有一宽的吸收带, 对应于络合剂或水的 O—H 伸缩振动; $1\,630.95\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于羧基的 C=O 伸缩振动; $1\,400.21\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于 C—N 的伸缩振动; $1\,059.90\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于 C—O 的伸缩振动或 O—H 的弯曲振动。图 6(b) 中, 在 $3\,436.45\text{ cm}^{-1}$ 处有一宽的吸收带, 对应于 O—H 的伸缩振动; $1\,626.74\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于羧基的 C=O 伸缩振动; $1\,384.49$, $1\,224.28$, $1\,153.07\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 C—O 的伸缩振动。微晶棒 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的表面吸附有柠檬酸根离子, 这也进一步说明样品在水热处理过程中, EDTA-2Na 和柠檬酸三钠在样品的形貌形成中起到了控制作用。

4 结 论

采用简单的一步水热法, 以 EDTA-2Na 为络合剂和柠檬酸三钠为辅助剂, 在温和的反应温度 ($140\text{ }^\circ\text{C}$) 下反应 24 h, 成功合成了 Eu^{3+} 掺杂的纯六方相 NaYF_4 荧光粉材料。水热处理过程中引入 EDTA-2Na 和柠檬酸三钠可以分别以络合和吸附作用控制不同晶面的生长, 从而控制样品的最终形貌。以 EDTA-2Na 为络合剂合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为球形, 以柠檬酸三钠为辅助剂合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为六棱柱微晶棒。二者的荧光光谱均能表现出 Eu^{3+} 从激发态 $^5\text{D}_{0-3}$ 到基态 $^7\text{F}_j$ 的所有发射峰, 球形 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度明显大于六棱柱微晶棒。样品主要表现为 Eu^{3+} 的蓝白光, 与参考文献[20]相比, 发射峰发生了红移, 这可能是由合成的特殊形貌的球形体和微晶棒引起的。

参 考 文 献:

- [1] Zakaria D, Fournier M T, Mahiou R, *et al.* On Eu^{3+} luminescence in the hexagonal NaYF_4 phase [J]. *J. Alloys Compd.*, 1992, 188:250-254.
- [2] Heer S, Koempe K, Guede H U, *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16:2102-2105.
- [3] 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 [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16:2324-2329.
- [4] Wei Y, Lu F Q, Zhang X R, *et al.* Synthesis and characterization of efficient near-infrared upconversion Yb and Tm codoped NaYF_4 nanocrystal reporter [J]. *J. Alloys Compd.*, 2007, 427:333-340.
- [5] Kramer K W, Biner D, Frei G, *et al.* Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(7):1244-1251.
- [6] Moine B, Bizarri G. Rare-earth doped phosphors oldies or goldies [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, 105(1-3):2-7.
- [7] Song K, Ran Y Y, Kong X G. Homogeneous immunoassay technology based on near infrared upconversion fluorescence resonance energy transfer [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(1):86-90 (in Chinese).
- [8] Downing E, Hesselink L, Ralston J, *et al.* A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279):1185-1189.
- [9] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, *et al.* Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} *via* thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128:7444-7445.
- [10] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. Synthesis of colloidal upconverting $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ monodisperse nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7:847-852.
- [11] Wang L Y, Li Y D. $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ single-crystal nanorods as multicolor luminescent materials [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6:1645-1649.
- [12] Schafer H, Ptacek P, Eickmeier H, *et al.* Synthesis of hexagonal Yb^{3+} , Er^{3+} -doped NaYF_4 nanocrystals at low temperature [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19:3091-3097.
- [13] Liu L N, Zang C H, Zhang Y S. Hydrothermal synthesis of $\beta\text{-NaYF}_4$ nanotubes by *in situ* ion exchange reaction using $\text{Y}(\text{OH})_3$ nanotubes as templates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258:6184-6189.

- [14] Shao W Y, Hua R N, Zhang W, *et al.* Hydrothermal synthesis of poly(acrylic acid)-functionalized α -(β -)NaYF₄:Yb, Er up-conversion nano-/micro-phosphors [J]. *Powder Technol.*, 2013, 237:326-332.
- [15] He Y Y, Liu C Y, Jiang H M, *et al.* The light trapping enhancement of inverted polymer solar cells by introducing NaYF₄ nanoparticles [J]. *Synth. Met.*, 2014, 195:117-121.
- [16] Liang Z Q, Cui Y, Zhao S L. The enhanced upconversion fluorescence and almost unchanged particle size of β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles by codoping with K⁺ ions [J]. *J. Alloys Compds.*, 2014, 610:432-437.
- [17] Wang X, Zhuang J, Li Y D, *et al.* Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45:6661-6665.
- [18] Zeng J H, Su J, Li Y D, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er³⁺ phosphors of controlled size and morphology [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17:2119-2123.
- [19] Liang X, Wang X, Zhuang J, *et al.* Branched NaYF₄ nanocrystals with luminescent properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46:6050-6055.
- [20] Li C, Quan Z W, 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 [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46:6329-6337.
- [21] Wang Z J, Pan F, Tao F, *et al.* Hydrothermal synthesis and luminescent of hexagonal NaYF₄:Ln³⁺ (Ln = Sm, Pr) microprisms [J]. *Mater. Rev. B*, 2011, 25:48-52.
- [22] Ran Y Y, Zhao J W, Kong X G. Controlled synthesis and luminescence properties of NaYF₄:Eu³⁺ nanoparticles/hexagonal prism [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2010, 31(4):556-559 (in Chinese).
- [23] Shi S J, Zhu Y C, Bi H Y, *et al.* Synthesis of shuttle-like hexagonal NaLnF₄ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) nanocrystals at room temperature [J]. *Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学)*, 2010, 26(9):1590-1594 (in Chinese).
- [24] Zhang F, Wan Y, Yu T, *et al.* Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46:7976-7979.
- [25] Wang J M, Lu X, Zhao Y B. Synthesis of NaYF₄ nanocrystals by ethylenediamine tetraacetic acid-assisted hydrothermal method [J]. *Chem. Res. (化学研究)*, 2012, 23(2):51-54 (in Chinese).
- [26] Wang X L, Zhao S L, Zhang Y J, *et al.* Controlled synthesis and tunable luminescence of NaYF₄:Eu³⁺ [J]. *J. Rare Earths*, 2010, 28:222-224.



陶萍芳(1982-),女,广西平乐人,讲师,2008年于广西师范大学获得硕士学位,主要从事无机纳米材料的研究。

E-mail: tpf005@126.com