

文章编号: 1000-7032(2019)04-0447-06

高温退火对 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶型的转变及上转换发光性能的影响

李知来, 刘钟馨*, 冯 婷, 黄 金

(海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南海口 570228)

摘要: 采用共沉淀法制备了立方相 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒, 并对其进行不同温度的退火处理。通过 XRD、SEM、TG-DSC 以及 PL 等分析了不同温度退火对颗粒的形貌、尺寸、晶体结构及上转换发光性能的影响。研究表明, 立方相 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶型在 740.15 °C 转变为立方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, 相比于未经过退火处理的样品, 在 980 nm 红外光激发下, 高温退火后能有效提高发光性能, 并且随着温度的提高呈现先升后降趋势, 在 800 °C 达到最大值, 红绿光比例(R/G)由 0.09 上升到 4.55。借助能级跃迁模型, 分析认为随着退火温度升高, 颗粒团聚致使粒径尺寸由 100 ~ 300 nm 增加到 5 ~ 8 μm 、晶体结晶度提高、高温下由立方相 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶型转变为立方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶型均能提高颗粒上转换发光能。

关键词: 共沉淀法; 上转换发光; GdF_3 ; 稀土离子

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20194004.0447

Structure Change of $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ and Influence on Properties of Upconversion Luminescence by High Temperature Annealing

LI Zhi-lai, LIU Zhong-xin*, FENG Ting, HUANG Jin

(Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources, Hainan University, Haikou 570228, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuzhongxin@hainu.edu.cn

Abstract: The cubic phase $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ was synthesized by co-precipitation method and annealed at different temperatures. SEM, XRD, thermogravimetric analysis and photoluminescence (PL) were introduced to investigate the effect of the morphology, crystal structure and upconversion (UC) luminescence properties after being annealed. The results suggest that the translation temperature of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ crystals from $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ crystals was 740.15 °C. The properties of UC luminescence are stronger comparing with the unsintered samples. Under 980 nm excitation, the UC luminescence intensity firstly increases and then decreases as the rise of temperature, it reaches the maximum value at 800 °C and the intensity ratio of red/green (R/G) rises from 0.09 to 4.55. With the discussion of UC luminescence transition mechanisms, the properties of UC luminescence could be enhanced due to following factors: with the rise of temperature, the particle size increased from 100 – 300 nm to 5 – 8 μm because of the particle agglomeration, the improvement of crystallization and a structure change of cubic $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ to $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ particles.

Key words: co-precipitation method; upconversion luminescence; GdF_3 ; rare earth ions

收稿日期: 2018-05-25; 修订日期: 2018-08-01

基金项目: 海南省研究生创新科研课题(Hys2018-52); 海南省国际科技合作重点项目计划(ZDYF2016212)资助项目

Supported by Innovative Project of Hainan Province(Hys2018-52); International Joint Project of Hainan Province(ZDYF2016212)

1 引 言

近年来,稀土离子由于其丰富的 4f 能级、大的斯托克斯和反斯托克斯位移和窄带发射,能通过多光子吸收机制将能量较低的近红外光转变为能量较高的可见光,稀土上转换发光材料因此成为热门研究领域之一,在生物标记、近红外量子裁剪、3D 显示等方面存在潜在的应用价值^[1-4]。常见的制备稀土发光材料的方法包括共沉淀法、溶剂热法、水热法、微波法等^[5-8],但制备得到的晶体表面均存在大量的缺陷而影响其发光性能,解决这类问题的方法包括形成核壳结构、共掺敏化剂、退火处理等^[9-11]。退火方法作为一种比较简单的方式而被广泛采用,利用高温退火提高结晶度从而减少晶体表面的缺陷,但缺点是使其材料粒径变大而限制了它在生物材料上的应用。

Yb^{3+} 作为常见的高效的敏化剂,其 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 能级跃迁能量因与近红外 980 nm 波长匹配良好而拥有较大的吸收截面,可以吸收光泵能量并传递给 Er^{3+} ,能量传递引起的多光子吸收效应能有效提高上转换效率从而增加上转换发光强度^[12]。在上转换发光基质选择中,氟化物具有声子能量低($< 400 \text{ cm}^{-1}$)、折射率高、化学稳定性强、很好的光学透明度、发射带窄等优点而被应用于发光材料的基质^[13]。常见报道的氟化物基质有 NaREF_4 ^[14-16],而围绕稀土掺杂的 GdF_3 材料上转换发光性能的研究报道比较少。

本文通过简易的共沉淀法合成了稀土 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂 GdF_3 颗粒,通过不同温度退火得到 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒,在 980 nm 的光源激发下研究其发光性质,系统讨论其上转换发光强度以及红绿光强度比例,并讨论其跃迁机制。

2 实 验

2.1 实验原料

实验使用的试剂主要有氯化钆(GdCl_3)、氯化镱(YbCl_3)、氯化铒(ErCl_3),乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA),氟化钠(NaF),所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒制备

将 GdCl_3 (3.2 mmol)、 YbCl_3 (0.72 mmol) 以

及 ErCl_3 (0.16 mmol) 分别加入三口烧瓶中,加入 3.0 mmol Na_2EDTA 后在 550 r/min 磁力搅拌下加热至 90 °C 并保持 30 min,依次加入 36 mmol NaF 和一定量的 NaOH (0.5 mol/L) 调节体系 pH 为 5,反应 6 h。反应完成后,使其自然冷却至室温,将得到的 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒用去离子水和乙醇离心分离 3 次,置于 60 °C 的烘箱中干燥 24 h 即可,标记为样品 a。将得到的颗粒置于刚玉坩埚中,再放入管式炉中依据所设定温度 (500, 600, 700, 800, 900 °C) 保持 2 h 进行退火处理,分别标记为样品 b、c、d、e、f。

2.2.2 表征和测试

采用德国 Bruker D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,工作电压为 40 V,电流为 40 mA, 2θ 角度范围为 $15^\circ \sim 65^\circ$)、Hitachi S-3000N 型扫描电子显微镜(工作电压 30 KV)观察分析样品的晶体结构和微观形貌。采用 Linseis STA PT1600 热重分析仪分析 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 颗粒的受热变化情况(载气为 N_2 ,温度范围为室温至 900 °C,升温速率 10 °C/min),采用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪(扫描速度 1 200 nm/min)测试样品的上转换发光光谱,激发光源为 980 nm 红外激光器(DS3-11312-212-K980FA2FN-20.00W)。

3 结果与讨论

3.1 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶相与形貌分析

图 1 所示为不同退火温度处理 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱,对于未退火处理的样品 a、退火温度为 500 °C 的样品 b,其 $2\theta = 24.3^\circ, 25.5^\circ, 27.5^\circ, 30.0^\circ, 46.2^\circ, 47.8^\circ$ 的较强衍射峰分别对应(101)、(020)、(111)、(210)、(301)和(311)晶面,这均能与立方相 GdF_3 晶体(JCPDS No. 49-1804)依次对应。样品 e 和 f 在经过 800 °C 以及 900 °C 的退火处理后,其 $2\theta = 28.3^\circ, 33.2^\circ, 47.1^\circ, 55.8^\circ$ 的强衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面,说明立方相的 GdF_3 已经完全转变为立方相 NaGdF_4 (JCPDS No. 27-0697),并且其衍射峰变得更窄更尖锐,说明样品的结晶度有明显的提高。样品 c 和 d 除了立方相的 GdF_3 的衍射峰外,在 $2\theta = 32.5^\circ$ 出现的衍射峰对应于立方相的 NaGdF_4 晶体,说明 GdF_3 和少量的 NaGdF_4 晶体共存,在升高退火温度的过程中, Na^+ 离子能有效地掺杂进入 GdF_3 晶格内而发生晶型的转变成

为立方相 NaGdF_4 晶体。

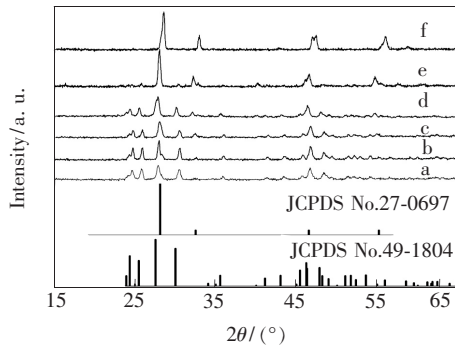


图 1 未退火处理的样品 a 和退火处理的 b (500 °C)、c (600 °C)、d (700 °C)、e (800 °C)、f (900 °C) 的 X 射线衍射图谱 (标准卡片 JCPDS49-1804 与 JCPDS 27-0697 分别对应立方相 GdF_3 晶体和立方相 NaGdF_4 晶体)。

Fig. 1 XRD patterns of a (unsintered) and annealed samples b (500 °C), c (600 °C), d (700 °C), e (800 °C), f (900 °C) (vertical bars at the bottom are standard cubic phase GdF_3 crystal (JCPDS49-1804) and cubic phase NaGdF_4 crystal (JCPDS 27-0697)).

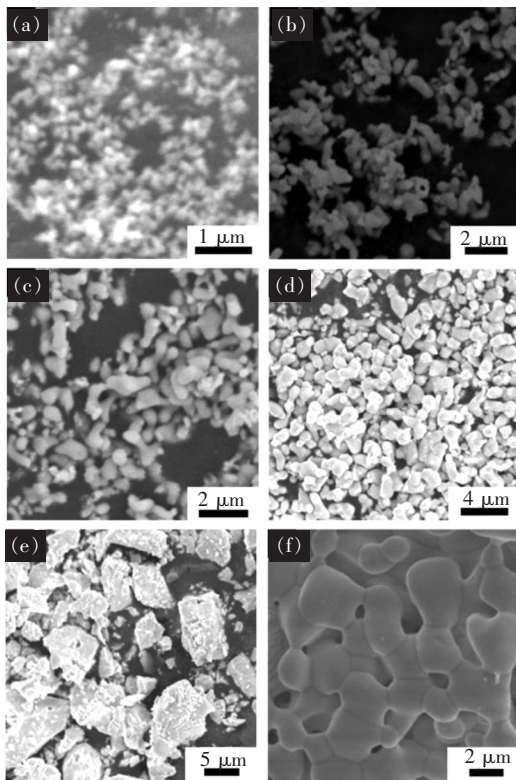


图 2 未退火处理的样品 a 和退火处理的 b (500 °C)、c (600 °C)、d (700 °C)、e (800 °C)、f (900 °C) 的 SEM 图。

Fig. 2 SEM images of annealed samples: a (unsintered), b (500 °C), c (600 °C), d (700 °C), e (800 °C), f (900 °C).

图 2 为未处理与不同退火温度处理 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 SEM 图, 图 2 (a) 为未处理样品, 其颗粒大小约为 100 ~ 300 nm。图 2 (b)、(c)、(d)、(e) 中显示, $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 保持颗粒状, 并且颗粒形貌不规则, 随着退火温度的升高, 颗粒发生团聚使其粒径逐渐增大, 其中 800 °C 退火处理的样品 e 达到 5 ~ 8 μm。经过 900 °C 处理的样品 f, 晶体颗粒状消失, 原因是样品发生了熔化而出现大面积的团聚现象。

样品 a 的 DSC-TG 曲线如图 3 所示, 从 TG 曲线看出, 在升温的过程中并没有明显的失重, 说明晶体在高温条件保持稳定。从 DSC 曲线中可以看出, 500 ~ 900 °C 为一个较宽的放热峰, 这是随着退火温度升高而使 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体结晶度提高的缘故, 在结晶度提高过程中, 晶体中的原子趋于规则有序, 其熵值变低, 内能减小, 需要释放热量。而在 740.15 °C 出现一个明显的吸热峰, 这说明退火温度为 740.15 °C 时, $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体出现了晶型转变, 成为 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体。

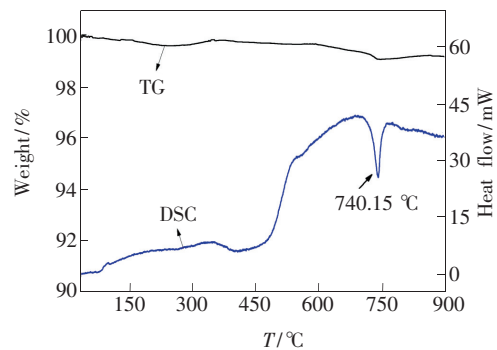


图 3 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 DSC-TG 曲线

Fig. 3 DSC-TG curves of as-prepared sample $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

3.2 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的荧光光谱

图 4 是波长为 980 nm 的激光器在连续激发下各样品的上转换发射光谱。未经过退火处理的样品 a 基本没有上转换发光, 而退火处理后的 b、c、d、e、f 可在 980 nm 近红外光激发下发射出可见光区的上转换发光, 其中波长为 522 nm、541 nm 左右的绿色发射带分别对应于 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 波长为 656 nm 左右的红色发射带来自于 Er^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 能级跃迁如图 5 所示。图 6 为不同温度退火处理的样品的荧光强度变化曲线和其红绿光强

度比(R/G)的变化线,从图中可看到,随着退火温度的升高,上转换发光强度呈现先递增、后递减的趋势,800 °C条件下退火样品的荧光强度最大,继续升高退火温度,荧光强度明显减弱。分析该现象的机理如下:

(1) 未经过高温处理的 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒比表面积大,活性高,在高温条件下出现的团聚现象使其颗粒尺寸达到了 $5 \sim 8 \mu\text{m}$,因此减少了颗粒表面的缺陷数量,从而提高其发光性能。

(2) 低温共沉淀法制备的 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 晶体结晶比较差,晶体表面缺陷比较多,激发光照射到这些缺陷上会发生激发能量的非辐射弛豫过程转移到陷阱能级^[16-17],所以未经过退火的样品几乎没有上转换发光,而退火后结晶度的提高相应地提高了其荧光强度。

(3) 晶型的转变。在晶体退火过程中,晶体

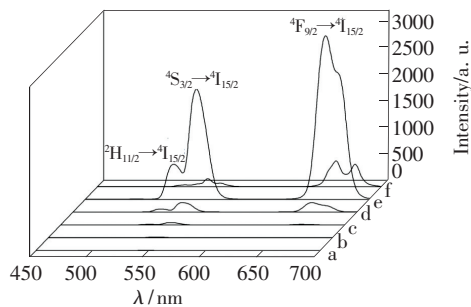


图 4 未退火处理的样品 a 和退火处理的 b(500 °C)、c(600 °C)、d(700 °C)、e(800 °C)、f(900 °C) 在 980 nm LD 激发下的荧光光谱。

Fig. 4 Emission spectra of a (unsintered), b(500 °C), c(600 °C), d(700 °C), e(800 °C) and f(900 °C) excited by 980 nm LD.

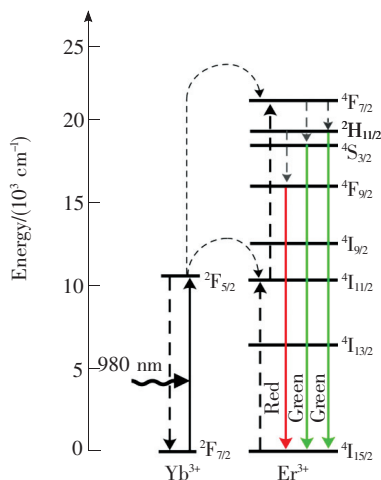


图 5 $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递过程。

Fig. 5 Energy transfer process between Er^{3+} and Yb^{3+}

中存在的缺陷,如 Gd^{3+} 空位, $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Na}^{+}$ 原子能有效迁移而占据 Gd^{3+} 空位,随着温度的升高,其 Gd^{3+} 空位越多,就有更多的 $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Na}^{+}$ 原子占据其空位,实验结果检测到 Er^{3+} 的荧光强度越来越大,并且晶体由立方相的 GdF_3 转变为立方相的 NaGdF_4 ,当退火温度达一定值时,掺杂进入 GdF_3 晶格的 $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Na}^{+}$ 数量达到平衡,荧光强度不再随着温度的升高而增大^[18]。由图 4 可知,最佳退火温度为 800 °C,体系晶体完全转变为立方相的 NaGdF_4 ,其荧光强度明显增大。当退火温度达到 900 °C 时,立方相的 NaGdF_4 晶体融合团聚,产生新的晶格缺陷,f 样品荧光强度开始减弱。从图 4 中发现退火温度为 900 °C 的 f 样品在 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 发射峰有明显的劈裂现象,这是由于随着退火温度的升高,立方相的 NaGdF_4 晶体场强度增大的缘故^[19]。

从图 6 中可观察到随着退火温度的升高,其红绿光之比(R/G)逐渐增大,由样品 b 的 0.09 到样品 f 的 4.55。如图 5 所示,在上转换过程中 Er^{3+} 离子的红光发射能级 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 的布局主要有以下两个过程:(1) ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的无辐射弛豫过程布局,(2) ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级吸收相当光子能量布局^[20]。这两个过程都涉及到多声子的弛豫过程,随着温度的升高, $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Na}^{+}$ 有效掺杂进 GdF_3 晶体, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子间的距离更近,接触更有效,促进多声子的弛豫过程,使 Er^{3+} 的红光能级布居数量增多,因此红光的比例逐渐提高。

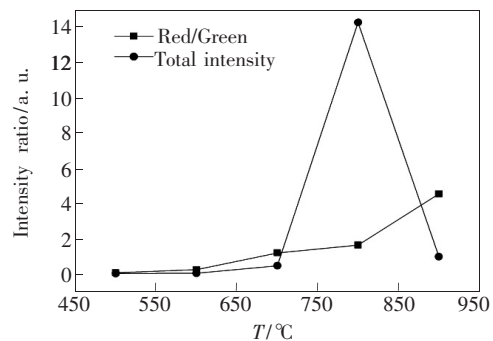


图 6 退火温度与总发光强度、红与绿光强比之间的关系曲线。

Fig. 6 Curve of total emission intensity and intensity ratio of red/green as a function of annealing temperature

3.3 上转换发光强度和激发功率的关系

上转换发光强度 I 与激发功率 P 之间存在如下关系:

$$I \propto P^n, \quad (1)$$

其中, n 表示吸收光子数目。用波长为980 nm LD不同的激发功率分别对高温退火后的样品 b、c、d、e、f 进行激发,并测试其发射光谱,将得到的荧光强度对激发功率双对数拟合,如图7所示。

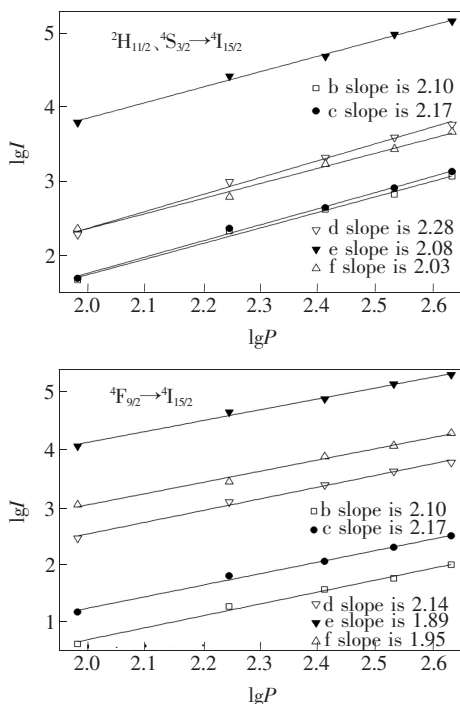


图7 不同退火后样品上转换荧光强度与激发功率的变化关系的双对数曲线

Fig. 7 Double logarithm curve of the intensity of up-conversion luminescence with the change of excitation power after annealed by different temperatures of samples

图7为退火后样品的光子拟合图,由图中的斜率可以看出,随着退火温度的升高,相应的Er³⁺离子 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 、 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁而发射的绿光对数曲拟合线斜率分别为2.10,2.17,2.28,2.08,2.03,而 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁而发射的红光对数曲线斜率分别为2.01,2.17,2.14,1.89,1.95,这说明Er³⁺的上转换发射的绿光和红光均为双光子吸收。随着退火温度的升高,样品的结晶度提高,晶格缺陷减少,促进了光子吸收,当退火温度大于800℃时,晶体融化产生新的缺陷,其光子吸收效率会逐渐减弱。

4 结 论

采用共沉淀法制备立方相GdF₃:Yb³⁺,Er³⁺纳米颗粒,并且对其进行不同高温的退火处理,在退火过程中,纳米颗粒比表面积能变大,活性增强而发生团聚,表面缺陷减少。高温退火能使Er³⁺、Yb³⁺、Na⁺原子有效占据Gd³⁺空位而使晶体发生晶型转变成立方相NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺。高温退火后,颗粒直径增大、结晶度提高、晶体转变减少,使得晶体的缺陷减少,从而使发光强度随着退火温度升高而增大。当退火温度达到900℃时,晶体发生融合团聚,导致晶体出现新的缺陷而使发光强度变弱,并且随着温度的升高,其红绿光比例(R/G)也逐渐增大。该结果为合成立方相的NaGdF₄以及提高氟化物上转换发光效率等提供了实验依据。

参 考 文 献:

- [1] WANG W, HUANG W, NI Y, *et al.*. Graphene supported β -NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ and N doped P25 nanocomposite as an advanced NIR and sunlight driven upconversion photocatalyst [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013,282:832-837.
- [2] 刘艳花,拜文霞,耿中荣,等. Sr₃Al₂O₆:Tb³⁺,Yb³⁺荧光粉的近红外量子剪裁效应[J]. *发光学报*, 2017,38(4):423-429.
LIU Y H, BAI W X, GENG Z R, *et al.*. Near-infrared quantum cutting of Sr₃Al₂O₆:Tb³⁺,Yb³⁺ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(4):423-429. (in Chinese)
- [3] YU Y G, CHEN G, ZHOU Y S, *et al.*. Recent advances in rare-earth elements modification of inorganic semiconductor-based photocatalysts for efficient solar energy conversion: a review [J]. *J. Rare Earths*, 2015,33(5):453-462.
- [4] LV R C, GAI S L, DAI Y L, *et al.*. Highly uniform hollow GdF₃ spheres: controllable synthesis, tuned luminescence, and drug-release properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013,5(21):10806-10818.
- [5] LIU J, LIU Y Z, LI C L, *et al.*. Green upconversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaMoO₄ prepared by microwave-assisted metathetic method [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016,16(1):802-806.
- [6] 付姚,史月,王朝阳,等. YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺纳米粒子颜色可控的高色纯度上转换发光[J]. *发光学报*, 2017,38(1):7-12.

- FU Y, SHI Y, WANG Z Y, *et al.*. High-purity and color-tunable up-conversion luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(1):7-12. (in Chinese)
- [7] QIN W P, LIU Z Y, SIN C N, *et al.*. Multi-ion cooperative processes in Yb^{3+} clusters [J]. *Light Sci. Appl.*, 2014, 3:e193-1-6.
- [8] GUO L N, WANG Y H, ZENG W, *et al.*. Band structure and near infrared quantum cutting investigation of $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tb}$) nanoparticles [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(34):14295-14302.
- [9] YANG C Q, ZHAO W, YU X X, *et al.*. Facile synthesis and luminescence property of core-shell structured $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 94:415-422.
- [10] YIN W Y, ZHAO L N, ZHOU L J, *et al.*. Enhanced red emission from $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion nanocrystals by Li^+ doping and their application for bioimaging [J]. *Chemistry*, 2012, 18(30):9239-9245.
- [11] YANG C Q, LIU J, MA L, *et al.*. Synthesis and structure change of graphene oxide/ $\text{GdF}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ nanocomposites with improved upconversion luminescence [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 84:283-287.
- [12] AUZEL F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):139-174.
- [13] HUANG X Y, HAN S Y, HUANG W, *et al.*. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(1):173-201.
- [14] LI D D, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.*. Phase-, shape- and size-controlled synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles using rare-earth acetate precursors [J]. *J. Rare Earths*, 2014, 32(11):1032-1036.
- [15] CHEN X, PENG D F, WANG F. Tuning NaYF_4 nanoparticles through alkaline earth doping [J]. *Nanomaterials*, 2013, 3(4):583-591.
- [16] YANG C Q, MA L, WU S N, *et al.*. Microwave heating synthesis and visible upconversion luminescence of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}/\text{reduced graphene oxide}$ nanocomposites [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016, 27(11):11720-11725.
- [17] LI J F, JIA Y L, XU Y J, *et al.*. *In situ* epitaxial growth of GdF_3 on $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticles [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2017, 4(12):2119-2125.
- [18] 张喜田, 王玉玺. 退火温度对 InP 晶体中 Er^{3+} 离子的发光特性影响的研究 [J]. *人工晶体学报*, 1998, 27(2):152-155.
- ZHANG X T, WANG Y X. Study of the influence of annealing temperature on luminescence characteristics of the Er^{3+} ions in InP crystal [J]. *J. Synth. Cryst.*, 1998, 27(2):152-155. (in Chinese)
- [19] 常建军, 黄世华, 彭洪尚, 等. 稀土纳米发光材料的燃烧法制备及光谱性质 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2):231-234.
- CHANG J J, HUANG S H, PENG H S, *et al.*. Spectrum and synthesis of rare earth activated nanoparticle [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2006, 26(2):231-234. (in Chinese)
- [20] 赵军伟, 单含, 贾铁昆, 等. 氮气氛围中高温退火对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子上转换发光影响 [J]. *发光学报*, 2011, 32(12):1227-1232.
- ZHAO J W, SHAN H, JIA T K, *et al.*. Effect of high temperature annealing in nitrogen on upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(12):1227-1232. (in Chinese)



李知来(1994 -), 男, 广西百色人, 硕士研究生, 2012 年于海南大学获得学士学位, 主要从事上转换发光材料的研究。
E-mail: hainun_lee@sina.com



刘钟馨(1976 -), 女, 吉林省吉林市人, 博士, 教授, 硕士生导师, 2006 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事光功能纳米材料的合成及性质、光功能在节能环保及生物医药领域的研究。
E-mail: liuzhongxin@hainu.edu.cn