

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.02.017

非稀土离子掺杂对 NaLuF₄:Yb, Ho 纳米粒子上转换发光的影响

童沂帆, 戴盈财, 于永丽
(东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:采用溶剂热法合成了非稀土离子掺杂的 NaLuF₄:Yb, Ho 纳米粒子(NaLuF₄:Yb, Ho NPs), 研究了掺杂离子的种类(Al³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺和 Ba²⁺)和掺杂浓度对纳米粒子发光强度的影响。实验结果表明, Al³⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺掺杂可增大合成纳米粒子的发光强度, 合成产物的最大发光强度分别是未掺杂纳米粒子发光强度的 3.9 倍、3.8 倍和 3.3 倍。掺杂 Sr²⁺和 Ba²⁺导致合成产物的发光强度降低。XRD 实验结果表明, 掺杂 Al³⁺和 Mg²⁺可诱导 NaLuF₄ 晶体从四方晶相到六方晶相的转变, 晶相转变是发光强度增大的一个重要原因; 掺杂 Ba²⁺导致产物中出现非 NaLuF₄ 晶体, 破坏了 NaLuF₄ 晶体的生成。TEM 实验表明, 掺杂 Al³⁺合成的 NaLuF₄:Yb, Ho NPs 的粒径明显变小, 粒径为 30-60 nm。

关键词: 上转换发光; 掺杂; 纳米粒子; NaLuF₄

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)02-0251-06

Effect of Non-rare Earth Ion Doping on Upconversion Luminescence of NaLuF₄:Yb, Ho Nanoparticles

TONG Yifan, DAI Yingcai, YU Yongli

(School of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Non-rare earth ion-doped NaLuF₄:Yb, Ho nanoparticles (NaLuF₄:Yb, Ho NPs) were synthesized by using a solvothermal method. The effects of the types of doping ions (Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺) and the doping concentration on luminescence properties of the NaLuF₄:Yb, Ho NPs were systematically studied. The doping of Al³⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ could increase the luminescence intensity of the nanoparticles, while the corresponding maximum luminescence intensities of the products were 3.9 times, 3.8 times and 3.3 times that of the undoped nanoparticles, respectively. When Sr²⁺ and Ba²⁺ were used separately, the luminescence intensity of the nanoparticles was decreased. XRD results indicated that the doping of Al³⁺ and Mg²⁺ could induce the transition of NaLuF₄ crystals from tetragonal to hexagonal phase, while the crystal phase transition was an important reason for the increase of the luminescence intensity. Ba²⁺ doping caused the formation of non-NaLuF₄ crystals in the products. TEM results revealed that the particle size of the NaLuF₄:Yb, Ho NPs doped with Al³⁺ was significantly small, in the range of 30-60 nm.

Key words: upconversion luminescence; doping; nanoparticles; NaLuF₄

0 引言

上转换发光是反 Stock 定律的发光现象, 即物质吸收低能量的长波长的光波, 发射高能量的短波长的光波, 发光机制为多光子吸收发射^[1]。稀土上转换发光材料以近红外光作为激发光源, 发射可见光, 具有化学性质和光学性质稳

定、发射谱峰窄、荧光寿命长、生物毒性小、不易出现光降解和光漂白现象等特点^[2], 因此, 在压电陶瓷、信息存储、指纹成像、生物分子检测和生物组织成像等方面的研究中得到应用^[3-6]。

尽管稀土上转换发光材料已经在许多领域得到应用, 但如何进一步提高材料的量子产率, 提高材料的发光性能, 这一直是许多科研工作

收稿日期: 2019-12-23.

修订日期: 2020-02-14.

基金项目: 辽宁省大学生创新项目(180033)。

通信联系人: 于永丽(1962-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2019-12-23.

Revised date: 2020-02-14.

Correspondent author: YU Yongli (1962-), Female, Ph.D., Associated professor.

E-mail: yuyongli@mail.neu.edu.cn

者关注的问题。目前,提高上转换纳米材料发光强度的方法主要有离子掺杂^[7,8],表面等离子体耦合^[9]和壳层包覆^[10-12]。在以上方法中,非稀土离子掺杂增强上转换发光是一个较为简便的方法,已经报道的掺杂离子有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等,文献中对掺杂导致的上转换材料的发光性能的变化等进行了探讨^[13-16]。

在已发表的文献中,大多是针对某一种或两种金属离子的掺杂进行了研究,缺少对掺杂不同金属离子时上转换材料发光性能比较的研究。另一方面,已发表的文献大多是针对以 NaYF_4 为基质材料的研究。近期的研究表明, NaLuF_4 是一种比 NaYF_4 更加合适的上转换发光基质材料。原因在于,Y 元素的质量数(39)远小于 Lu 元素(71)的质量数,质量数越大,声子能量越低,因此, NaLuF_4 比 NaYF_4 具有更低的声子能量。基质材料的声子能量较低,发光中心的非辐射弛豫能量损失少,稳定性高,所以材料的发光强度更大,荧光寿命更长^[17,18]。因此,本实验针对非稀土离子掺杂对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ 纳米粒子($\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs)发光的影响进行了研究。

本实验采用溶剂热法合成 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs,掺杂离子包括 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} ,对掺杂纳米粒子的发光性能进行了比较和研究,对影响其发光的机理进行了探讨,采用 XRD 测试对所制备纳米粒子的物相进行了分析,采用 TEM 实验对纳米粒子的形貌进行了表征。

1 实验

1.1 试剂和仪器

Lu_2O_3 (99.99%)、 Yb_2O_3 (99.99%)、 H_2O_2 (99.99%) 购于北京有研稀土有限公司, NaCl 、 NH_4F 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购于国药集团化学试剂有限公司,聚乙烯亚胺(PEI-25000)购于 Sigma-Aldrich 公司。

以 980 nm 激光器(VA-II D-980)为外接光源,在 Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国瓦里安公司)上扫描纳米粒子溶液的发光谱图。设置分光光度计的电压为 450 V,发射狭缝为 10 nm。用多晶 X-射线衍射仪(Rigaku/Dmax-rB, 荷兰 PANalytical 公司)检测合成纳米粒子的物相,测定条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描范围为 $10\sim 70^\circ$ 。用透射电子显微镜(Tecnai 20, 美国 FEI 公司)表征合成纳米粒子的形貌。

1.2 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs 的制备

首先将稀土氧化物用 1:1 硝酸溶解,得到稀土硝酸盐储备溶液。然后,向烧杯中依次加入 3.95 mL $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 、1.00 mL $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、500 mL $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$,搅拌均匀后,加入 20 mL 乙醇、0.1169 g NaCl ,待完全溶解后,在磁力搅拌下加入 5 mL 含有 1.3 g PEI 的溶液。继续搅拌 15 min,在搅拌过程中慢慢滴加 1 mL $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4F 溶液。搅拌结束后,用 1:1 硝酸调整溶液的 pH 值为 7.0,再继续搅拌 45 min,最后将溶液转移到聚四氟乙烯硝化罐中,将硝化罐放入反应釜中,在 180°C 下反应 17 h,得到 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs 溶液。

将上述得到的纳米粒子溶液在 8000 rpm 下离心 30 min,弃去上清液,用 20 mL 乙醇和 5 mL 水洗涤一次,离心后再用 25 mL 乙醇洗涤,离心分离得到 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ 沉淀。向沉淀中加入 10 mL 水,超声分散后得到 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs 溶液。

掺杂非稀土离子时,用掺杂离子代替部分 Lu^{3+} ,并且控制 Lu^{3+} 和掺杂离子的物质的量之和为 0.79 mmol, Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 的量保持不变,分别为 0.20 mmol 和 0.01 mmol。非稀土离子的掺杂浓度以摩尔比表示,即掺杂浓度 = $n_{\text{掺杂}} / (n_{\text{掺杂}} + n_{\text{稀土}})$ 。

2 结果与讨论

2.1 Al^{3+} 掺杂 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs 的发光性能及 XRD 表征

实验中掺杂离子替代的是 Lu^{3+} 离子,因此,在选择掺杂离子时,首先考虑是较为常用的带等价电荷的 Al^{3+} 。当 Al^{3+} 的掺杂浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.25 时,制备 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$ NPs,考察了 Al^{3+} 掺杂对合成纳米粒子发光强度的影响。合成粒子的发射光谱见图 1,内插图是以纳米粒子在 541 nm 处波长的发光强度对 Al 离子掺杂浓度作图。

从图 1 可以看出,合成样品在 541 nm、646 nm 和 750 nm 处出现发射峰,这是 Ho^{3+} 离子的特征发射峰,分别对应了其电子从 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 、 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^4\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级的跃迁^[19]。由于纳米粒子在 541 nm 处的发光强度远大于在 646 nm 和 750 nm 处的发射强度,所以,以 980 nm 波长激发,纳米粒子溶液发射纯正且明亮的绿光。图 1 的内插图表明,随着 Al^{3+} 离子掺杂浓度的增大,合成纳米粒子在 541 nm 处的发光强度先增强后降低,当

Al³⁺掺杂浓度为 0.15 时, 发光强度最大, 其发光强度是未掺杂 Al³⁺纳米粒子发光强度的 3.9 倍。

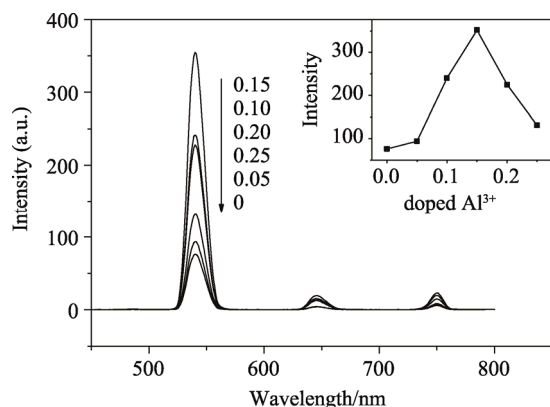


图 1 掺杂不同浓度 Al³⁺合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的发射光谱(内插图: 掺杂 Al³⁺浓度对 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 发光强度的影响, $\lambda=541$ nm)

Fig.1 Emission spectra of the NaLuF₄:Yb, Ho NPs doped with different concentrations of Al³⁺ (inset: luminescence intensity of NaLuF₄:Yb, Ho NPs, $\lambda=541$ nm, as a function of the concentration of Al³⁺)

Al³⁺离子掺杂增大合成纳米粒子的发光强度有以下几个原因: 首先, 当用 Al³⁺替代部分 Lu³⁺制备 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 时, Al³⁺进入 NaLuF₄ 基质晶格, 由于 Al³⁺的离子半径(0.0535 nm)比 Lu³⁺的离子半径(0.0861 nm)小, Al³⁺掺杂会造成 NaLuF₄ 晶胞收缩, 面间距减小, 使得 Ho³⁺与周围的能量传递中心的距离减小, 提高了 Yb³⁺→Ho³⁺能量转移效率, 使纳米粒子发光强度增强; 其次, Al³⁺掺杂造成 NaLuF₄ 晶格扭曲, 降低了 Ho³⁺离子周围晶体场的对称性, 不对称性增大打破了 4f 电子跃迁的禁阻, 提高了纳米粒子的发光强度^[20]; 最后, 由于 Al³⁺与 F⁻可以形成稳定的化学键, 使得 F⁻与 Ho³⁺之间的相互作用减弱, 和未掺杂 Al³⁺时相比, 此时 Ho³⁺处于不稳定状态, 因此, 其 f 电子跃迁的几率增大, 上转换发光强度增大。但是, 当 Al³⁺掺杂浓度太大, 大于 0.15 时, 掺杂会导致 NaLuF₄ 晶胞结构畸变严重, 这会导致合成 NaLuF₄ 晶体的结晶度降低, 所以合成纳米粒子的发光强度增加的幅度减小。

对合成产物进行 XRD 测试, 考察产物的物相结构, 结果见图 2。由图可见, 与六方晶相和立方晶相 NaLuF₄ 的标准谱图(JCPDS 卡片号分别为 27-0726 和 27-0725)相比, 所制备纳米粒子的衍射峰全部为 NaLuF₄ 的衍射峰, 无其它晶体的衍射峰出现。当不掺杂 Al³⁺时, 合成产物以四方晶相为主, 有微量的六方晶相。随着 Al³⁺掺杂浓度增大,

合成产物中六方晶相的比例增大, 四方晶相的比例逐渐减小, 当掺杂浓度为 0.15 时, 合成粒子以六方晶相为主, 有微量的四方晶相。图 2 表明, 当 Al³⁺的掺杂浓度从 0 增加到 0.15 时, Al³⁺掺杂诱导纳米粒子从立方晶相向六方晶相转变。根据图 1, Al³⁺掺杂 0.15 时发光强度最大, 这表明, 以六方晶相 NaLuF₄ 为基质的纳米粒子的发光强度大于以立方晶相 NaLuF₄ 为基质的发光强度。这个结论与六方晶相 NaYF₄ 的发光强度高于立方晶相 NaYF₄ 发光强度的报道相一致^[14]。Al³⁺掺杂诱导 NaLuF₄ 晶相转变是掺杂后粒子发光强度增大的一个重要原因。

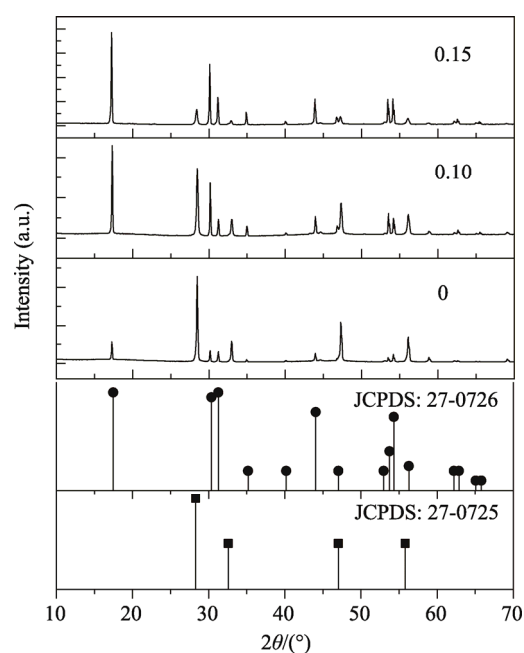


图 2 掺杂不同浓度 Al³⁺合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the NaLuF₄:Yb,Ho NPs doped with different concentrations of Al³⁺

2.2 碱土金属离子掺杂 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的发光性能及 XRD 表征

对碱土金属离子 Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺掺杂合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的发光性能进行了研究, 离子的掺杂浓度均为 0.10、0.15、0.20 和 0.25, 实验结果见图 3。图 3 中, 纵坐标是掺杂碱土金属离子时合成纳米粒子的发光强度(I)和不掺杂时制备纳米粒子发光强度(I₀)的比值($\lambda_{em}=541$ nm)。

根据图 3, 按照四种离子在元素周期表中的位置, 从上至下, 掺杂 Mg²⁺和 Ca²⁺时, 合成纳米粒子的发光强度增大, 且掺杂 Mg²⁺时发光强度增大的倍数大于掺杂 Ca²⁺(分别为 3.8 和 3.3)。掺杂 Sr²⁺

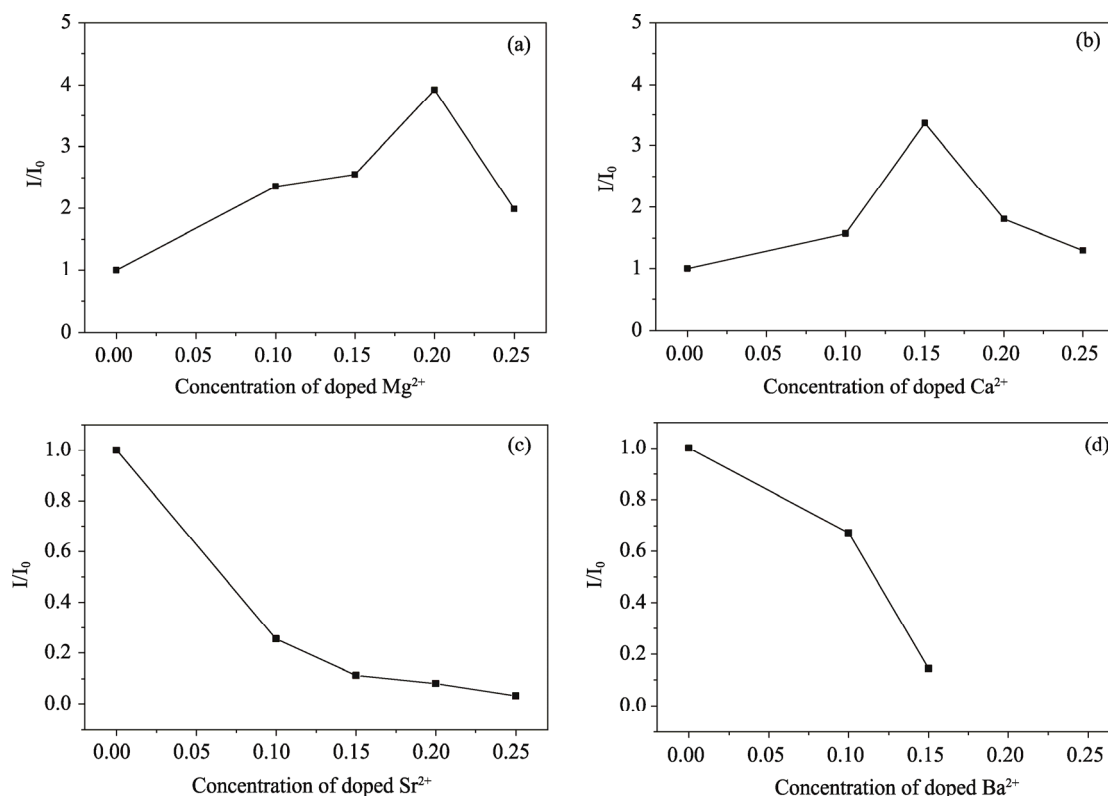


图 3 掺杂不同浓度的 Mg^{2+} (a)、 Ca^{2+} (b)、 Sr^{2+} (c) 和 Ba^{2+} (d) 对 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb,Ho}$ NPs 发光强度的影响

(I 和 I_0 表示掺杂和未掺杂时 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb,Ho}$ NPs 的发光强度)

Fig.3 Effects of doping concentration on luminescence intensity of the $\text{NaLuF}_4:\text{Yb,Ho}$ NPs (I and I_0 refer to the luminescence intensity of doped and undoped nanoparticles): (a) Mg^{2+} , (b) Ca^{2+} , (c) Sr^{2+} and (d) Ba^{2+}

和 Ba^{2+} 时发光强度降低, 当 Sr^{2+} 掺杂浓度为 0.25 时, I/I_0 为 0.03。当 Ba^{2+} 掺杂浓度为 0.20 和 0.25 时, 纳米粒子的发光被完全猝灭, 此时合成粒子在 541 nm 处没有发射峰出现。

分析以上实验结果的原因, 当掺杂 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 时, 由于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与 Lu^{3+} 所带电荷不同, 掺杂属于不等价掺杂。不等价掺杂会导致 NaLuF_4 晶格中产生氟离子空位, 这会降低 Ho^{3+} 离子周围晶体场的局部对称性, 打破 Ho^{3+} 离子 4f 电子跃迁的禁阻, 导致纳米粒子发光强度增强。当掺杂 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 时, 虽然仍然是不等价掺杂, 但是, 由于 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的离子半径和 Lu^{3+} 相差较大 (Mg^{2+} 、 Lu^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的离子半径分别为 0.072 nm、0.0861 nm、0.100 nm、0.118 nm 和 0.135 nm), 掺杂导致 NaLuF_4 晶格膨胀, 晶格中间面间距增大, 这使得 Ho^{3+} 与周围 Yb^{3+} 的距离增大, 减小了 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 的能量转移效率, 所以发光强度减小。并且, 由于晶格膨胀导致晶格畸变严重, 破坏了 NaLuF_4 晶体的生成, 使得合成产物的发光强度降低。由于 Ba^{2+} 的半径大于 Sr^{2+} , Ba^{2+} 掺杂导致的发光强度降低大于 Sr^{2+} , 当 Ba^{2+} 掺杂浓度为 0.2 时,

纳米粒子的发光已经被完全猝灭。

对 Mg^{2+} 掺杂合成的纳米粒子进行 XRD 表征, 谱图见图 4。由图 4 可见, 随着 Mg^{2+} 掺杂浓度的增大, NaLuF_4 四方晶相衍射峰逐渐变宽, 六方晶相的比例逐渐增大, 在掺杂浓度为 0.20 时六方晶相的比例达到最大, 当掺杂浓度增大到 0.25 时, 六方晶相的比例降低。四方晶相衍射峰变宽, 表明由于 Mg^{2+} 掺杂导致其四方晶相的结晶度变差, 这会导致发光强度变小。但是, 当掺杂浓度从 0 到 0.20 时, 产物中六方晶相的比例增大, 且所生成六方晶相的结晶度良好, 因此合成产物发光强度增大。由于掺杂 0.25 时产物中六方晶相的比例小于掺杂 0.20 时产物中六方晶相的比例, 所以掺杂 0.25 时合成粒子的发光强度减小。

图 5 是 Ba^{2+} 掺杂合成纳米粒子的 XRD 谱图, 由图 5 可见, Ba^{2+} 掺杂导致合成产物中 NaLuF_4 四方晶相的衍射峰变宽, 说明产物的结晶度降低。结晶度降低, 产物的发光强度降低。另外, Ba^{2+} 掺杂导致产物中出现了非 NaLuF_4 的衍射峰, 随着掺杂浓度从 0.1 增大到 0.2, 非 NaLuF_4 晶体衍射峰的数量增多。合成产物中非 NaLuF_4 晶体的出现,

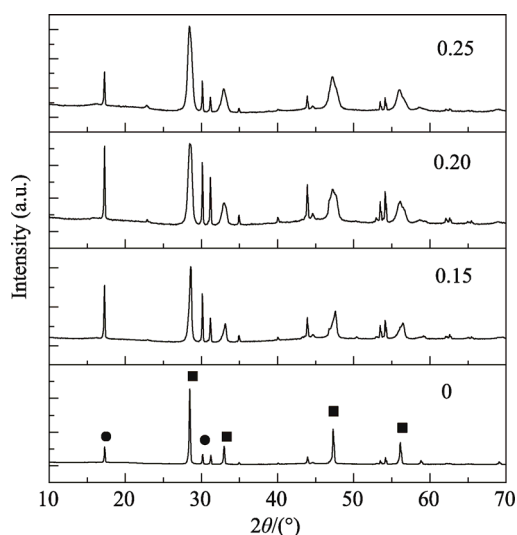


图 4 掺杂不同浓度 Mg²⁺合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the NaLuF₄:Yb,Ho NPs doped with different concentrations of Mg²⁺

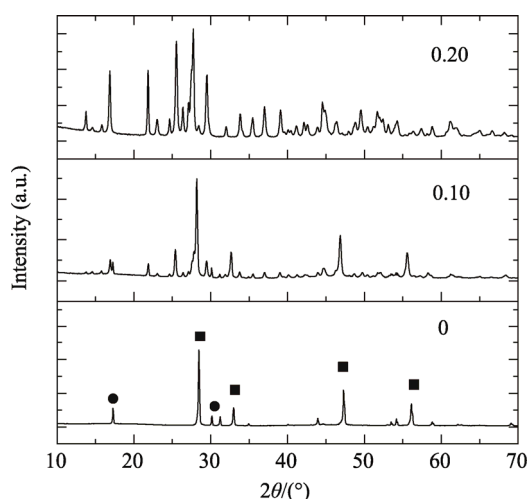


图 5 掺杂不同浓度 Ba²⁺合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of the NaLuF₄:Yb,Ho NPs doped with different concentrations of Ba²⁺

表明 Ba²⁺掺杂破坏了 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的生成, 所以合成产物的发光强度降低, 当掺杂 Ba²⁺为 0.20 时, 发光被完全猝灭。

2.3 纳米粒子的 TEM 表征

本实验中, 当 Al³⁺掺杂浓度为 0.15 时合成纳米粒子的发光强度最大、结晶度良好。因此, 对掺杂和未掺杂 Al³⁺时合成的纳米粒子进行了 TEM 表征, 结果见图 6。由图 6(a)可以看出, 未掺杂时合成 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的形貌为球形, 分散性很好, 粒子的粒径在 60-120 nm 之间。在图 6(b)中, 掺杂 Al³⁺时合成粒子的形貌亦为球形, 分散性较好, 但粒径明显减小, 在 30-60 nm 之间。图 6 的

实验结果表明, 掺杂 Al³⁺离子可以明显减小合成粒子的粒径, 这对于在后续的研究中将其用于生物分析和成像十分有利。

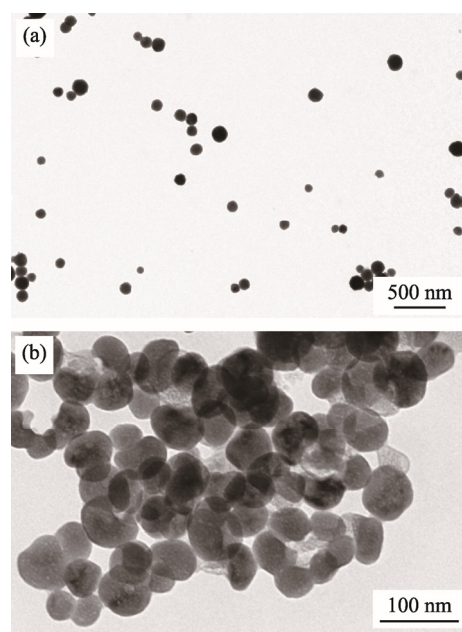


图 6 未掺杂(a)和 Al³⁺掺杂(b)NaLuF₄:Yb,Ho NPs 的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of the NaLuF₄:Yb,Ho NPs (a) and Al³⁺ doped NaLuF₄:Yb,Ho NPs (b)

3 结 论

研究了非稀土离子掺杂对 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 发光性能的影响。结果表明, 掺杂离子会影响合成纳米粒子的晶相、晶体的结晶度、晶胞内离子间的作用力、发光离子 Ho³⁺周围晶体场的对称性等, 以上因素都会影响合成粒子的发光性能。当掺杂 Al³⁺时, 合成粒子的发光强度增大。当掺杂碱土金属离子 Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺和 Ba²⁺时, 按照以上离子在元素周期表中的位置, 从上到下, 随着离子半径的增大, 掺杂对 NaLuF₄:Yb,Ho NPs 发光增强的作用减小, 且当 Sr²⁺和 Ba²⁺掺杂时, 合成粒子的发光强度降低。XRD 实验表明, Al³⁺和 Mg²⁺掺杂可以诱导 NaLuF₄ 晶体由立方相向为六方相的转变, 六方晶相的发光强度大于立方晶相; Ba²⁺掺杂会降低合成产物的结晶度, 且生成非 NaLuF₄ 晶体, 破坏了 NaLuF₄ 晶体的生成。TEM 实验表明, 掺杂 Al³⁺合成产物的粒径明显减小。

参考文献:

[1] 隋晶婷, 陈子禹, 刘桂霞, 等. 核壳结构 Ag@BaGdF₅:

- Yb³⁺, Ho³⁺ 多功能纳米复合材料的制备及其性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(6): 987-995.
- SUI J T, CHEN Z Y, LIU G X, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(6): 987-995.
- [2] LIU X, ZHANG S Q, WEI X, et al. A novel "modularized" optical sensor for pH monitoring in biological matrixes [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 109: 150-155.
- [3] 江福兰, 汪鹏彬, 江向平. 铈离子掺杂 Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇ 铋层状结构陶瓷的电学性能与上转换发光光谱研究[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(6): 696-702.
- JIANG F L, WANG P B, JIANG X P. Journal of Ceramics, 2018, 39(6): 696-702.
- [4] ZHANG C, ZHOU H P, LIAO L Y, et al. Luminescence modulation of ordered upconversion nanopatterns by a photochromic diarylethene: rewritable optical storage with nondestructive readout [J]. Advance Materials. 2010, 22: 633-637.
- [5] WANG M, ZHU Y, MAO C B, Synthesis of NIR-Responsive NaYF₄:Yb,Er upconversion fluorescent nanoparticles using an optimized solvothermal method and their applications in enhanced development of latent fingerprints on various smooth substrates [J]. Langmuir, 2015, 31(25): 7084-7090.
- [6] CHENG Z H, LIU X, ZHANG S Q, et al. Highly sensitive detection of MicroRNA-21 with ICPMS via hybridization accumulation of upconversion nanoparticles [J]. Analytical Chemistry. 2019, 91, 12094-12122.
- [7] 张磊, 范亚蕾, 黄月霞, 等. Mg²⁺的掺杂对 YF₃:Er³⁺, Yb³⁺ 材料上转换发光的影响[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(6): 703-710.
- ZHANG L, FAN Y L, HUANG Y X, et al. Journal of Ceramics, 2018, 39(6): 703-710.
- [8] MISIAK M L, BEDNARKIEWICZ A, STRĘK W L. Modulation of the up-converting optical properties of Yb³⁺/Tm³⁺ doped α-NaYF₄ nanocrystals with calcium co-doping [J]. Journal of Luminescence, 2016, 169: 717-721.
- [9] LUO Q, CHEN Y, LI Z, et al. Large enhancements of NaYF₄:Yb/Er/Gd nanorod upconversion emissions via coupling with localized surface plasmon of Au film [J]. Nanotechnology, 2014, 25(18): 1-9.
- [10] LIU Y, WANG D, LI L, et al. Energy upconversion in lanthanide-doped core/porous-shell nanoparticles [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(7): 3257-3259.
- [11] CHEN H, LANG Y B, ZHAO D, et al. Enhanced high-order upconversion luminescence of hexagonal phase NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ crystals coated with homogeneous shell [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 174: 70-74.
- [12] SHENG Y, LIAO L D, BANDLA A, et al. Size and shell effects on the photoacoustic and luminescence properties of dual modal rare-earth-doped nanoparticles for infrared photoacoustic imaging [J]. ACS Biomaterials-Science & Engineering, 2016, 2(5): 809-817.
- [13] ZHANG B B, MENG J J, MI X H, et al. Enhanced upconversion fluorescent probe of single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Zn²⁺ nanoparticles for copper ion detection [J]. RSC Advances, 2018, 8: 37618-37622.
- [14] CHENG K Y, ZHANG J G, ZHANG L P, et al. Aptamer biosensor for salmonella typhimurium detection based on luminescence energy transfer from Mn²⁺-doped NaYF₄:Yb,Tm upconverting nanoparticles to gold nanorods [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 171: 168-173.
- [15] XIONG Z M, YANG Y S, WANG Y F. Enhanced upconversion luminescence and tuned red-to-green emission ratio of LiGdF₄ nanocrystals via Ca²⁺ doping [J]. RSC Advances, 2016, 6: 75664-75668.
- [16] ZHAO S W, LIU W, XUE X Y, et al. Enhanced upconversion luminescence and modulated paramagnetic performance in NaGdF₄:Yb, Er by Mg²⁺ tridoping [J]. RSC Advances, 2016, 6: 81542-81551.
- [17] OUYANG J, YIN D G, SONG, K L, et al. Synthesis of NaYF₄ and NaLuF₄ based upconversion nanocrystals and comparison of their properties [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15 (4): 2798.
- [18] 唐可云, 李萝园, 付立民, 等. 晶体基质对稀土上转换纳米材料中能量转换机理的影响[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(10): 2136-2142.
- TANG K Y, LI L Y, FU L M, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(10): 2136-2142.
- [19] ZHOU J, LIU Q, FENG W, et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications [J]. Chemical Reviews. 2015, 115(1): 395-465.
- [20] HU Y H, LIANG X H, WANG Y B, et al. Enhancement of the red upconversion luminescence in NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles by the transition metal ions doping [J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14545-14553.