

铽掺杂氟化钙绿色荧光粉的合成及发光性能

廖金生 柳少华 王甘震 聂丽灵

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要 用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正丁醇、环己烷和水组成的微乳液体系在水热环境下制备了一系列不同 Tb^{3+} 掺杂浓度的 $CaF_2:Tb^{3+}$ 荧光粉。通过X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能量色散光谱仪(EDS)来表征荧光粉的晶体结构、颗粒大小、形貌及成分,利用荧光的激发光谱和发射光谱以及荧光衰减曲线来表征荧光粉的发光性能。实验结果表明:XRD测试结果显示与立方相 CaF_2 吻合;SEM图像显示 $CaF_2:Tb^{3+}$ 荧光粉呈球形,且大小约为30 nm;荧光粉中 Tb^{3+} 的最佳掺杂物质的量浓度为6%;光致发光发射光谱表明在259 nm光激发下该 $CaF_2:Tb^{3+}$ 荧光粉发出强的绿光。杰出的荧光特性使 $CaF_2:Tb^{3+}$ 荧光粉在荧光标记应用中成为一种有前景的绿色荧光粉。

关键词 材料;发光学;绿色荧光粉;水热微乳法;氟化钙;发光性能

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0516002

Synthesis and Luminescence Properties of Terbium Doped Calcium Fluoride Green Phosphor

Liao Jinsheng Liu Shaohua Wang Ganzhen Nie Liling

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract A series of Tb^{3+} doped CaF_2 phosphors with different Tb^{3+} concentrations are synthesized by the microemulsion system composed of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), n-butyl alcohol, cyclohexane and water under the hydrothermal environment. The crystal structure, particle size, morphology and composition of the fluorescent powder are represented by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometer (EDS). Photoluminescence excitation spectra, emission spectra and luminescence decay curve are used to characterize the fluorescence properties of phosphors. The experimental results show that XRD test results are in good agreement with the cubic phase of CaF_2 ; SEM study shows that the $CaF_2:Tb^{3+}$ phosphors are spherical-like shape and their particle sizes are about 30 nm. The optimal doping amount of substance concentration of Tb^{3+} in phosphors is 6%. Photoluminescence emission spectra indicate that the $CaF_2:Tb^{3+}$ phosphors emit strong green light with 259 nm light excitation. The excellent luminescence properties make $CaF_2:Tb^{3+}$ a new promising green phosphors for fluorescent labeling application.

Key words materials; luminescence; green phosphor; hydrothermal microemulsion method; calcium fluoride; luminescence properties

OCIS codes 160.2540; 300.2140; 300.6280

1 引言

目前在生物荧光成像标记中应用最广泛的探针材料是有机染料,如吖啶菁绿(ICG)、罗丹明等,但是它们普遍存在一些局限,如激发光谱较窄而发射

谱带较宽、光稳定性差、易光漂白和光解等,不利于进行载体实时动态检测^[1]。为了克服传统荧光生物标记材料的局限性,探索和开发高效荧光生物标记材料迫在眉睫。稀土掺杂无机纳米晶在绿色照明光

收稿日期: 2013-11-21; 收到修改稿日期: 2013-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(51162012)、江西省教育厅资助项目(GJJ12327)、江西理工大学大学生创新性实验计划(XZG-12-08-79)、江西理工大学校级科研课题(JXXJ11021)

作者简介: 廖金生(1973—),男,博士,副教授,主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: jsliao1209@126.com

源、纳米光电子器件、平板显示等领域已有广阔的应用,但作为荧光生物标记最近几年才受到关注^[2-8],它具备了稀土发光材料的优点,如光化学稳定性好、发射谱带窄、发光寿命长、斯托克斯位移大、生物毒性小等^[9-10]。基质材料是影响稀土掺杂发光特性的一个重要因素,基质的选择主要取决于材料的稳定性和声子能量大小。较低的声子能量为基质中激活离子的高发射效率提供了可能。在众多的基质中,碱土金属 CaF_2 是一种重要的发光材料,因其具有良好的透光率、低的声子能量、好的热稳定性、良好的溶解性而且无毒,在荧光标记领域有重要的应用,且越来越受到重视^[11-13]。目前,制备稀土发光材料的方法有很多,如高温固相法^[14]、水热法^[15]和燃烧法^[16]。其中水热法比较容易获得纯相的纳米材料,但产物的分散性不如微乳法好,且形貌难以控制;而微乳法的产物分散性好且形貌较易控制,但产物纯度不高^[17]。水热微乳液法由于综合了二者的优点而受到了人们的关注^[18-20]。

近年来,稀土掺杂氟化钙纳米粉体的制备引起了广大研究者的兴趣,人们已经利用微乳液法^[21-24]、超声波辅助合成法^[25]、复合溶剂沉淀^[26]和水热法^[27-28]等方法合成出了不同稀土掺杂的 CaF_2 纳米粉体,并借用各种表征手段对其形貌、结构、组成和光学特性进行了全面的分析,但对铽掺杂 CaF_2 纳米粉体的研究却鲜见报道^[29]。为了更加全面地探究绿色荧光粉的发光性能,本文尝试用水热微乳液法制备铽掺杂 CaF_2 纳米粉体,并研究铽掺杂物质的量浓度对合成的 CaF_2 粉体发光性能的影响。

2 实验部分

2.1 化学试剂

化学试剂(分析纯): $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(纯度为 99.99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, NaF , C_6H_{12} 。

2.2 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的制备

采用水热微乳液法制备 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉。在两个烧杯中分别加入 13.6 mL 正丁醇、24.4 mL 环己烷和 11 g CTAB 固体,磁力搅拌混合均匀后形成微乳液。称取 2.338 g 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于去离子水中,并加入 0.045 g 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 混合搅拌均匀后形成 A 液。另称取 0.917 g 的 NaF 固体溶于去离子水中形成 B 液。将 A 和 B 两液在搅拌的情况下分别滴入上述微乳液中,充分搅拌后形成混合液。将上述混合液装入水热罐中,

在 180 °C 下水热 16 h 后于室温下自然冷却,得到白色沉淀物。将得到的白色沉淀物经离心分离后用无水乙醇和去离子水洗涤 3~4 次,洗涤物在 80 °C 下干燥 10 h,得到实验所需样品。其他不同 Tb^{3+} 掺杂物质的量浓度的荧光粉样品均按上述方法合成。

2.3 结构与性能表征

样品的物相测定采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射的 PANalytical X'Pert Pro 粉末 X 射线衍射(XRD)仪;样品的颗粒形貌用 Philips 公司的 XL30 扫描电镜(SEM)观测;采用 Edinburgh Instruments FLS920 荧光光谱仪对样品的激发光谱和发射光谱以及荧光衰减曲线进行测定;所有光谱的强度和峰的位置都经过校正。

3 结果与讨论

3.1 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品的 XRD 和 SEM 图

用 XRD 检测技术测试采用水热微乳液法合成的 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品的物相结构。图 1 是 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品的 XRD 衍射图谱。由图 1 可知, Tb^{3+} 掺杂的 CaF_2 化合物的 XRD 衍射图谱的谱峰与纯的立方相 CaF_2 化合物的标准粉末衍射谱(JCPDS No. 35-0816)一致,即采用水热微乳液法合成的铽掺杂 CaF_2 为立方晶型。少量 Tb^{3+} 掺杂并没有改变 CaF_2 晶体结构。

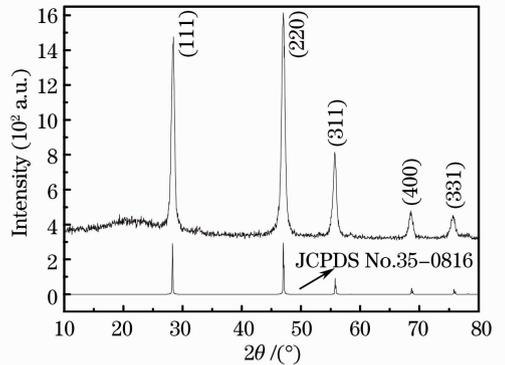


图 1 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品的 XRD 图和 CaF_2 的标准数据(JCPDS No. 35-0816)

Fig. 1 XRD patterns for $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ sample and the standard data for CaF_2 (JCPDS No. 35-0816)

图 2(a)为 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品的纳米晶低倍 SEM,图 2(b)为高倍 SEM 图,图 2(c)为能量色散谱(EDS)图。高倍和低倍 SEM 观察 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 的形态可知制备的样品由球形的颗粒构成,粒径大约为 30 nm。EDS 能谱表明 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉含有 Ca、F 和 Tb 三种元素。结果证实, Tb^{3+} 已经有效地掺入 CaF_2 晶格中,与 XRD 结果相吻合。

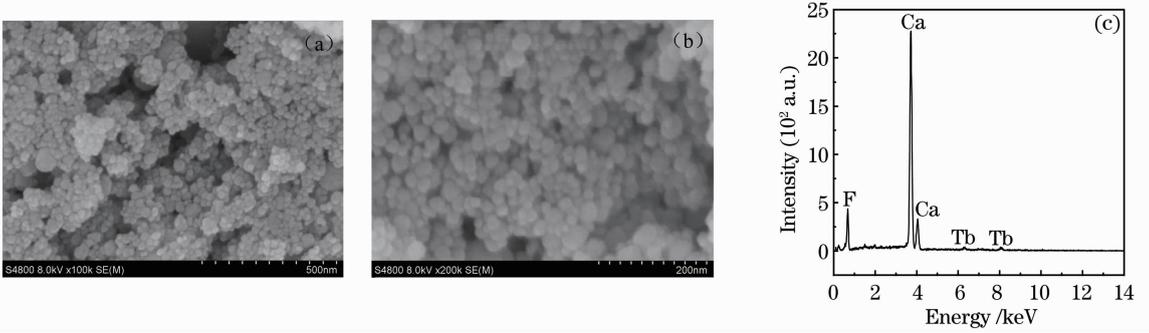


图 2 CaF₂:Tb³⁺ 样品的纳米晶(a)低倍 SEM、(b)高倍 SEM 图像和(c) EDS 能谱图

Fig. 2 (a) Low magnification SEM, (b) high magnification SEM images and (c) EDS energy spectrum of the CaF₂:Tb³⁺ sample

3.2 荧光粉的光谱特性研究

图 3 为室温下 CaF₂:Tb³⁺ 荧光粉样品的激发光谱(发射波长 λ_{em} = 542 nm)。由图 3 可知, 荧光粉样品的激发光谱是由一个宽带峰和若干窄峰组成, 其中宽带峰的波长区域 225~271 nm 是离子间的电荷迁移所致^[30-31]。宽带峰的中心波长在 259 nm 处, 源于 F⁻-Tb³⁺ 的电荷转移跃迁^[32-33]。此外还有 Tb³⁺ 的 4f-4f 跃迁, 各激发带的位置与自由水合 Tb³⁺ 的吸收谱带基本一致^[34], 在 271~485 nm 范围内的激发峰是 Tb³⁺ 的 f-f 电子跃迁所致。各激发峰跃迁归属如表 1 所示。

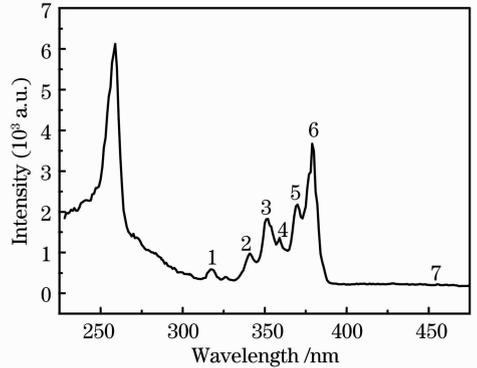


图 3 室温下 CaF₂:Tb³⁺ 荧光粉样品激发光谱 (λ_{em} = 542 nm)

Fig. 3 Excitation spectrum of CaF₂:Tb³⁺ phosphor sample at room temperature (λ_{em} = 542 nm)

表 1 CaF₂:Tb³⁺ 样品激发光谱中 Tb³⁺ 的激发峰的不同激发归属

Table 1 Excitation peak of Tb³⁺ belonging to different excitations in the excitation spectrum of CaF₂:Tb³⁺ sample

No.	1	2	3	4	5	6	7
Wavelength /nm	317	341	352	359	370	379	487
Excitation transition	⁷ F ₆ → ⁵ D ₀	⁷ F ₆ → ⁵ G ₂	⁷ F ₆ → ⁵ D ₂	⁷ F ₆ → ⁵ G ₅	⁷ F ₆ → ⁵ G ₆	⁷ F ₆ → ⁵ D ₃	⁷ F ₆ → ⁵ D ₄

图 4 为室温下 CaF₂:Tb³⁺, SrF₂:Tb³⁺ 和 BaF₂:Tb³⁺ 荧光粉样品在激发波长 λ_{ex} = 259 nm 下的发射光谱。CaF₂:Tb³⁺ 样品的发射光谱由 450~650 nm 范围内的一系列窄峰组成。由图 4 可知, 最强发射峰位于 542 nm 处, 它所对应的是 Tb³⁺ 的 ⁵D₄-⁷F₅ 跃迁, 属于磁偶极跃迁^[35], 其他三个峰值分别在 489(⁵D₄-⁷F₆), 589(⁵D₄-⁷F₄), 623 nm(⁵D₄-⁷F₃)处^[36]。在 CaF₂:Tb³⁺ 荧光粉样品的发射光谱中没有发现 Tb³⁺ 离子从 ⁵D₃-⁷F_j 的高激发态能级的跃迁峰, 这是由于较高的 Tb³⁺ 离子掺杂物质的量杂浓度增加了 ⁵D₃-⁵D₄ 与 ⁷F₆-⁷F₀ 或者 ⁵D₃-⁷F₀ 与 ⁷F₆-⁵D₄ 间的交叉弛豫^[37] 发生的几率, 导致高激发态能级跃迁发射容易猝灭, 即 Tb³⁺ (⁵D₃) + Tb³⁺ (⁷F₆) → Tb³⁺ (⁵D₄) + Tb³⁺ (⁷D₀)^[38]。为了研究 Tb³⁺ 在碱土氟化物 CaF₂、

SrF₂ 和 BaF₂ 中的发光性能, 相同条件下制备了 CaF₂:Tb³⁺, SrF₂:Tb³⁺ 和 BaF₂:Tb³⁺ 荧光粉样品并测定其发射光谱, 结果如图 4 所示。在最强峰 542 nm 处, CaF₂:Tb³⁺ 的发射强度比 SrF₂:Tb³⁺ 和 BaF₂:Tb³⁺ 强。激活剂离子取代基质中的部分离子进入晶格的难易程度, 一般以这二种离子的半径和价态的差异程度来判断。二种离子价态越接近、半径越接近, 取代越容易发生^[39]。Tb³⁺、Ca³⁺、Sr³⁺ 和 Ba³⁺ 的离子半径分别为 0.923、0.99、1.12、1.35 nm。Tb³⁺ 与 Ca³⁺ 离子半径相比于 Sr³⁺ 和 Ba³⁺ 更相近, Tb³⁺ 更容易取代 Ca²⁺ 的位置掺杂进入 CaF₂ 基质材料中, 因此 Tb³⁺ 在 CaF₂ 基质中发光性能比在其他的碱土氟化物中更强。

图 5 为 259 nm 的激发波长下 CaF₂:Tb³⁺ 荧光

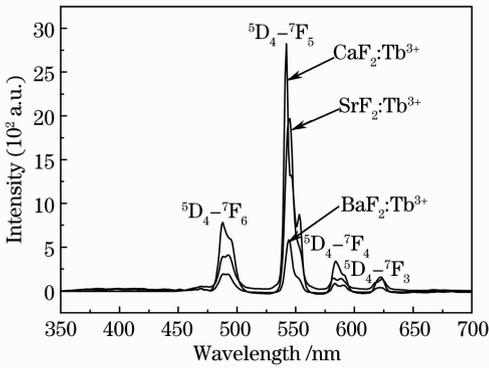


图 4 室温下 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{BaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉样品发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 259 \text{ nm}$)

Fig. 4 Emission spectra of $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{BaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ phosphor sample at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 259 \text{ nm}$)

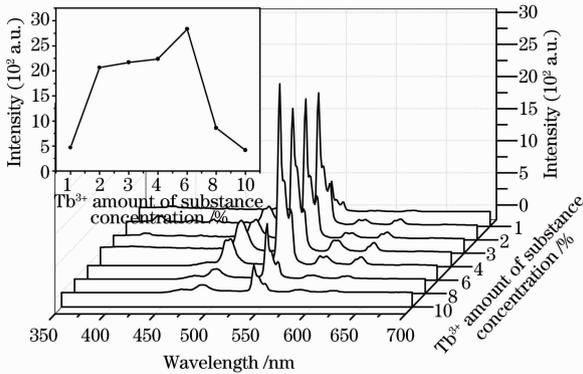


图 5 荧光粉样品中 Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 光致发光强度和 Tb^{3+} 掺杂物质的量浓度的关系

Fig. 5 Relationship between photoluminescence emission intensity of Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) and Tb^{3+} doping amount of substance concentration in phosphor sample

粉样品中 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 的发射峰发光强度随着 Tb^{3+} 物质的量浓度变化的曲线。发光离子的掺杂物质的量浓度对发光材料有着重要的影响, 荧光粉的发光强度主要取决于发光离子掺杂物质的量浓度的大小, 即发光中心的多少。从图 5 中明显看出, 随着 Tb^{3+} 物质的量浓度从 1% 至 6% 变化, 荧光粉样品发光强度不断增强, 之后随着物质的量浓度的增大发光强度急剧下降, 此现象是浓度猝灭造成的。因此, $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的最佳掺杂物质的量浓度为 6%。产生浓度猝灭现象的原因^[40]是 Tb^{3+} 离子激发态能级和基态能级的交叉弛豫导致荧光发射猝灭, 材料中存在着缺陷和杂质, 它们对荧光发射可能起着猝灭作用, 激活剂离子浓度增加可使能量在它们之间的迁移速率加大, 更容易达到猝灭中心。

3.3 荧光粉的动力学研究

图 6 为物质的量浓度为 6% $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉样品荧光衰减曲线。此荧光衰减曲线采用单指数拟合 $[I = A \exp(-t/\tau)]$, 其中 A 和 τ 是拟合参数及荧光寿命, Tb^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 跃迁发射的荧光寿命为 12.60365 ms。根据王文韵等^[41]的报道, 三价稀土离子掺杂的晶体, 激活离子为 $4f-4f$ 跃迁, 属于禁戒跃迁, 其辐射几率约为 10^{-3} s^{-1} , 对应于几百微秒至几毫秒的荧光寿命, Tb^{3+} 的毫秒级荧光寿命印证了其跃迁类型和离子价态。分析 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光寿命单指数行为的原因可能是 Tb^{3+} 到晶格缺陷(即 F_i^- 和 V_{Ca} , i 表示间隙, V 表示空穴)的能量传递, 此结果已经在 Wang 等^[42]的研究 $\text{Nd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体的论文中有报道。

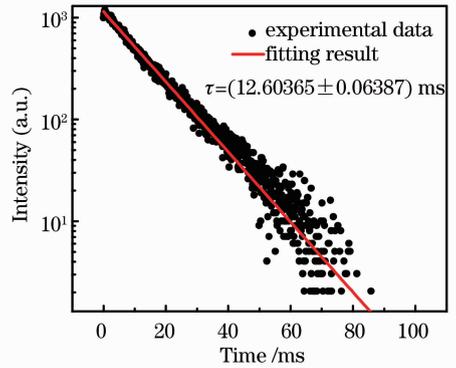


图 6 物质的量浓度为 6% $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉样品荧光衰减曲线

Fig. 6 Fluorescence decay curve of $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ phosphor sample with 6% amount of substance concentration

4 结 论

采用水热微乳法成功合成了 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 纳米荧光粉。在实验的基础上得出: 所制备的样品为立方晶型; 样品颗粒呈球形, 平均粒径大约为 30 nm, 且 Tb^{3+} 有效地替代了 Ca^{2+} 的格位; Tb^{3+} 最佳掺杂物质的量浓度为 6%; 在紫外光 259 nm 波长激发下, Tb^{3+} 在 542 nm 处有最强绿光发射峰。由于 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 绿色纳米荧光粉有优良发光性能, 该荧光粉在荧光标记用的绿色荧光粉领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- 1 I J Fox, L G S Brooker, D W Heseltine, *et al.*. New dyes for continuous recording of dilution curves in whole blood independent of variations in blood oxygen saturation [J]. *Am J Physiol*, 1956, 187(3): 599-606.
- 2 M Nickkova, D Dosev, S J Gee, *et al.*. Microarray immunoassay

- for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated $\text{Eu}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanoparticles as fluorescent labels [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(21): 6864–6873.
- 3 J Q Gu, J Shen, L D Sun, *et al.*. Resonance energy transfer in steady-state and time-decay fluoro-immunoassays for lanthanide nanoparticles based on biotin and avidin affinity [J]. *J Phys Chem*, 2008, 112(17): 6589–6593.
- 4 G S Yi, H C Lu, S Y Zhao, *et al.*. Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(11): 2191–2196.
- 5 L Y Wang, R X Yan, Z Y Huo, *et al.*. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(37): 6054–6057.
- 6 D Y Kong, Z W Quan, J Yang, *et al.*. Avidin conjugation to up-conversion phosphor $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} by the oxidation of the oligosaccharide chains [J]. *J Nanopart Res*, 2009, 11(4): 821–829.
- 7 Z G Chen, H L Chen, H Hu, *et al.*. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(10): 3023–3029.
- 8 Mi Congcong, Gao Huanyu, He Zhe, *et al.*. Synthesis of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}$, Er nanoparticles and their application in cell biolabeling [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2011, 32(7): 981–984.
密丛丛, 高环宇, 何喆, 等. $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}$, Er 纳米颗粒的合成及对 HeLa 细胞的生物标记 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2011, 32(7): 981–984.
- 9 Shan Shuang, Wu Hao, Tan Mingqian, *et al.*. Preparation and biological application of rare earth upconversion fluorescent nanomaterials [J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 2013, 40(10): 925–934.
单爽, 吴昊, 谭明乾, 等. 稀土上转换荧光纳米材料的制备与生物应用 [J]. *生物化学与生物物理进展*, 2013, 40(10): 925–934.
- 10 M Wang, G Abbineni, A Clevenger, *et al.*. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications [J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2011, 7(6): 710–729.
- 11 J S Wang, Z W Wang, X Li, *et al.*. Energy transfer from benzoic acid to lanthanide ions in benzoic acid-functionalized lanthanide-doped CaF_2 nanoparticles [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(16): 7145–7149.
- 12 Liu Jihong, Hou Suying, Xu Wei, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of CaF_2 and $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ mulberry-like nanostructures [J]. *Chemical J Chinese Universities*, 2011, 32(8): 1680–1683.
刘继红, 侯素英, 徐妮, 等. 桑葚状 CaF_2 纳米材料的合成及 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ 的光学性质 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(8): 1680–1683.
- 13 N N Dong, M Pedroni, F Piccinelli, *et al.*. NIR-to-NIR two-photon excited $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} nanoparticles: multifunctional nanoprobe for highly penetrating fluorescence bio-imaging [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8665–8671.
- 14 Tian Qingzhen, Miao Hongli, Sun Haigang, *et al.*. Luminescence characteristics of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (Ga, Pr) phosphor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(s1): s116005.
田庆震, 苗洪利, 孙海港, 等. $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (Ga, Pr) 荧光粉发光特性 [J]. *光学学报*, 2012, 32(s1): s116005.
- 15 Fan Ting, Lü Jiantao. Preparation and photoluminescence property of $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanorods [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0816003.
樊婷, 吕健滔. $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒的制备与荧光特性 [J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0816003.
- 16 Fan Ting, Lü Jiantao, Li Na. Mechanism for $1\ \mu\text{m}$ photoluminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^{+}$ codoped Y_2O_3 nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(s1): s116003.
樊婷, 吕健滔, 李娜. $\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^{+}$ 共掺 Y_2O_3 纳米颗粒的 $1\ \mu\text{m}$ 光致发光机制 [J]. *光学学报*, 2013, 33(s1): s116003.
- 17 Yin Yidong, Hong Guangyan. Morphology control of lanthanum hydroxide nanorods synthesized by hydrothermal microemulsion method [J]. *Chemical J Chinese Universities*, 2005, 26(10): 1795–1797
尹贻东, 洪广言. 水热微乳法合成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的形貌控制研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(10): 1795–1797.
- 18 Liu Defei, Huang Huimin, Zhang Yuying, *et al.*. Preparation of core-shell $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nano-material with microemulsion-hydrothermal method [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 27(6): 1225–1229.
刘德飞, 黄慧民, 郑育英, 等. 微乳水热法合成核壳型 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(6): 1225–1229.
- 19 M H Zori. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by microemulsion/heat treated method and photodegradation of methylene blue [J]. *J Inorg Organomet P*, 2011, 21(1): 81–90.
- 20 H Guo. Photoluminescent properties of $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanodiskettes prepared by hydrothermal microemulsion [J]. *Appl Phys B*, 2006, 84(1-2): 365–369.
- 21 Zhang Yan, Mei Bingchu, Wang Si, *et al.*. Preparation of CaF_2 nanometer powders and fluorescence performance of $\text{CaF}_2/\text{Er}^{3+}$ nanometer powders [J]. *Chinese J Synthetic Chemistry*, 2011, 19(2): 225–228.
张廷, 梅炳初, 汪思, 等. CaF_2 纳米粉体的制备与 $\text{CaF}_2/\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体的荧光性能 [J]. *合成化学*, 2011, 19(2): 225–228.
- 22 P Aubry, A Bensalah, P Gredin, *et al.*. Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF_2 ceramics [J]. *Opt Mater*, 2009, 31(5): 750–753.
- 23 M Mortier, A Bensalah, G Dantelle, *et al.*. Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: synthesis and optical properties [J]. *Opt Mater*, 2007, 29(10): 1263–1270.
- 24 C Furetta, Y K Lee. Further studies of the dosimetric properties of $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300) [J]. *Radiat Prot Dosim*, 1985, 11(2): 101–105.
- 25 Xian Jianbo, Zhang Xiangyan, Du Haiyan, *et al.*. Research progress of preparation methods and application of MF_2 type rare-earth fluorescent nanomaterials [J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(1): 6–8, 49.
先建波, 张翔燕, 杜海燕, 等. MF_2 型稀土掺杂荧光纳米材料的合成及应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(1): 6–8, 49.
- 26 B C Hong, K Kawano. Syntheses of Eu-activated alkaline earth fluoride MF_2 (M=Ca, Sr) nanoparticles [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46(9B): 6319–6323.
- 27 G F Wang, Q Peng, Y D Li. Upconversion luminescence of monodisperse $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(40): 14200–14201.
- 28 C M Zhang, Z Y Hou, R T Chai, *et al.*. Mesoporous SrF_2 and $\text{SrF}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(15): 6928–6936.
- 29 L M Song, L Xue. Efficient fluorescence of dissolved $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} nanoparticles through surface coating sensitization [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(8): 3497–3501.
- 30 Qiu Guiming, Xu Chengke, Yang Yingquan. Synthesis and photoluminescence of $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$, K^{+} phosphors for LED [J]. *Optoelectronic Technology*, 2011, 31(2): 125–128.
邱桂明, 许成科, 杨英全. 白光 LED 用 $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$, K^{+} 发光材料的制备及发光特性 [J]. *光电子技术*, 2011, 31(2): 125–128.

- 31 J S Liao, B Qiu, H R Wen, *et al.*. Synthesis and optimum luminescence of monodispersed spheres for BaWO₄-based green phosphors with doping of Tb³⁺ [J]. *J Lumin*, 2010, 130(5): 762–766.
- 32 Sun Jutang, Qin Zibin, Feng Yili. Spectroscopy of Tb³⁺-doped alkali-earth metal tungstates [J]. *Chinese J Luminescence*, 1992, 13(4): 333–340.
孙聚堂, 秦子斌, 冯伊利. 掺杂三价铽离子的碱土金属钨酸盐的光谱特性研究[J]. *发光学报*, 1992, 13(4): 333–340.
- 33 Yang Shuijin. Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺-activated lanthanum halotungstate phosphors [J]. *Songliao Journal (Natural Science Edition)*, 1996, (2): 74–77, 82.
杨水金. 掺杂 Tb³⁺ 的 La₂WO₆Cl₃ 的合成及发光特性[J]. *松辽学刊(自然科学版)*, 1996, (2): 74–77, 82.
- 34 A B Van Oosterhout. An abinitio calculation on the WO₆⁶⁺ octahedron with an application to its luminescence [J]. *J Chem Phys*, 1977, 67(6): 2412–2418.
- 35 Zhang Chunfeng, Bai Yuqin, Song Lihong, *et al.*. Synthesis and spectrum characteristics of YF₃:Tb phosphor [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 32(2): 323–325.
张春峰, 白玉琴, 宋丽红, 等. YF₃:Tb 绿色荧光粉的制备及光谱特性研究[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 32(2): 323–325.
- 36 Cheng Zhiming, Zhang Fujun. Synthesis of rare earth complex Tb(aca)₃phen and its luminescent performance characterization [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0716002.
程志明, 张福俊. 稀土有机配合物 Tb(aca)₃phen 的合成及发光特性[J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0716002.
- 37 Kang Kai, Zhuang Weidong, He Dawei, *et al.*. Luminescent properties and preparation of CeMgAl₁₁O₉:Tb green phosphor [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004, 22(2): 206–209.
康凯, 庄卫东, 何大伟, 等. 铝酸盐绿色荧光粉制备工艺与发光性能关系的研究[J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(2): 206–209.
- 38 Sun Yimin, Teng Xiaoming, Zhuang Weidong, *et al.*. Luminescence and energy transfer in (Ce, Tb) MgAl₁₁O₁₉ [J]. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science)*, 2005, 28(1): 56–60.
孙益民, 滕晓明, 庄卫东, 等. (Ce, Tb) MgAl₁₁O₁₉ 绿色荧光粉的发光性质和能量传递[J]. *安徽师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 28(1): 56–60.
- 39 Li Xu, Guan Li, Liu Chong, *et al.*. Spectral properties and energy transfer of Ce³⁺ and Tb³⁺ ions co-doped Ca₂SrAl₂O₆ phosphor [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(6): 1535–1538.
李旭, 关丽, 刘冲, 等. Ca₂SrAl₂O₆ 荧光粉中 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的光谱性能研究及能量传递[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(6): 1535–1538.
- 40 Xu Chengke, Qiu Guiming, Huang Chong. Preparation of ZnMoO₄:Tb³⁺ green phosphor and the study of its luminescence characteristics [J]. *Optoelectronic Technology*, 2010, 30(1): 37–44.
许成科, 邱桂明, 黄翀. ZnMoO₄:Tb³⁺ 绿色荧光粉的制备及发光特性研究[J]. *光电子技术*, 2010, 30(1): 37–44.
- 41 Wang Wenyun, Yu Jiaolu, Yu Yingning, *et al.*. The measurement and study of fluorescence lifetimes of molecules and ions [J]. *Laser Journal*, 1993, 14(3): 127–130.
王文韵, 于皎路, 于英宁, 等. 分子和离子的荧光寿命测量和研究[J]. *激光杂志*, 1993, 14(3): 127–130.
- 42 Q G Wang, L B Su, H J Li, *et al.*. Optical spectra and excited state relaxation dynamics of Nd³⁺ in CaF₂ single crystal [J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(36): 8880–8884.

栏目编辑: 史敏