

引用格式: LI Dong-dong, YANG Tian, MA Xin-yu, *et al.* Luminous Properties of near Infrared Excited Upconversion Luminescent Materials Based on NaYF₄[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(7):0716001

李冬冬, 杨添, 马昕宇, 等. 基于 NaYF₄ 的近红外激发上转换发光材料的发光特性[J]. 光子学报, 2020, 49(7):0716001

基于 NaYF₄ 的近红外激发上转换发光材料的 发光特性

李冬冬¹, 杨添¹, 马昕宇¹, 韩冬冬¹, 佘江波²

(1 西安邮电大学 电子工程学院, 西安 710121)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

摘 要: 将 Yb³⁺ 作为协助发光的敏化剂, Tb³⁺ 和 Tm³⁺ 作为发光中心的激活剂分别加入到基质氟化钇钠中, 通过水热合成法分别制成不同掺杂浓度的 NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ 和 NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ 双掺杂氟化物纳米发光材料, 并通过扫描电子显微镜、X 射线衍射以及荧光光谱等手段分别对 NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ 和 NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ 双掺杂氟化物材料纳米颗粒的形貌及其发光特性进行了研究. 实验结果表明: 系列样品的 X 射线衍射图谱衍射峰与标准卡片吻合得很好, 实验浓度范围内 Yb³⁺/Tb³⁺ 和 Yb³⁺/Tm³⁺ 共掺没有改变 NaYF₄ 的晶体结构. 实验得到了该材料在 980 nm 激光激发下的上转换发光光谱并分析了该材料的上转换发光机理, NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ 在 980 nm 激光激发的情况下出现的蓝光, 绿光以及红光, 分别对应于 ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅, ⁵D₄→⁷F₁ 的辐射跃迁; NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ 在 980 nm 光源激发下出现强的 480 nm 的蓝光, 对应的是 ¹G₄→³H₆ 的电子跃迁能级带, 在 660 nm 强的红光发射谱带, 对应的是 ¹G₄→³F₄ 能级跃迁辐射光.

关键词: 氟化物; 纳米发光材料; NaYF₄; 双掺杂; 上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20204907.0716001

Luminous Properties of near Infrared Excited Upconversion Luminescent Materials Based on NaYF₄

LI Dong-dong¹, YANG Tian¹, MA Xin-yu¹, HAN Dong-dong¹, SHE Jiang-bo²

(1 School of Electronic Engineering, Xian University of Post & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(2 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Abstract: NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ double doping fluoride nanomaterials with different doping concentrations were prepared by hydrothermal synthesis. In these materials, the Yb³⁺ was used as sensitizer to assist in luminous, Tb³⁺ and Tm³⁺ were added to the matrix sodium yttrium fluoride as activators of luminous center. The morphology and luminous properties of NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanoparticles were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction and fluorescence spectrum. The X-ray diffraction patterns of the series of samples well match the NaYF₄ standard card. Upconversion luminescence spectra of materials under 980 nm laser excitation were obtained and the mechanism was also analyzed. Excited by 980 nm laser, the emission spectra of NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ including blue, green and red light, which correspond to the radiative transition of ⁵D₄→⁷F₆,

基金项目: 国家自然科学基金(No.61805198), 陕西省教育厅专项科研计划项目(No.18JK0707)

第一作者: 李冬冬(1982—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为微纳光学材料和器件. Email: dongdong19821111@163.com

收稿日期: 2019-12-18; 录用日期: 2020-04-22

<http://www.photon.ac.cn>

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, respectively. The strong 480 nm emission can be seen in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ excited by 980 nm laser, corresponding to the electron transition energy band of $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. A strong red light emission band centered at 660 nm is corresponding to the $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ energy level transition.

Key words: Fluoride; Nano luminescent material; NaYF_4 ; Codope; Up-conversion luminescence

OCIS Codes: 160.2540; 160.3820; 160.5690

0 引言

稀土掺杂上转化发光材料因其自身独特的光学性质而被广泛地应用到诸多领域,尤其是在近红外光作为激发光源时,扩大了其在生物技术方面的应用前景^[1-3].稀土掺杂发光材料常用的基质材料有氧化物、复合氧化物、氟化物和氯化物等.其中氧化物和复合氧化物虽然稳定性比较高,但它们的声子能比较高,容易引起稀土离子的非辐射跃迁;氯化物虽然具有比较低的声子能,但是它的化学稳定性非常低,一般在空气中很难稳定存在;相比而言,氟化物不仅具有适宜的化学稳定性,其声子能相对也比较低,可以降低非辐射跃迁提高发光强度,因此是各种发光稀土离子的理想基质材料^[4].而且几乎所有的掺稀土离子的氟化物都能在0.63~1.2 μm 区域泵浦,可以利用成熟的半导体激光和固体激光光源,例如GaAlAs(0.78~0.88 μm)、InGaAs(0.90~1.2 μm)和掺 Nd^{3+} 或 Yb^{3+} 固体激光器等,从而实现低成本低能耗的检测,因此被广泛应用在生物标记^[1]、医学成像^[5]、分析检测^[6]、疾病治疗^[7-9]等生物领域.随着科技的发展,稀土掺杂上转化发光材料也在荧光体^[10]、三维显示^[11]、光学器件^[12-13]等诸多领域有着很大的应用前景.本文将 Yb^{3+} 作为协助发光的敏化剂, Tb^{3+} 和 Tm^{3+} 作为发光中心的激活剂分别加入到基质氟化钇钠中去,通过水热合成法分别制备出不同掺杂浓度的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 双掺杂稀土掺杂氟化物材料纳米颗粒,并通过扫描电子显微镜、X射线衍射以及荧光光谱等手段分别对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 双掺杂稀土掺杂氟化物材料纳米颗粒的形貌及其发光特性进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 双掺杂稀土掺杂氟化物纳米材料的实验原料主要有氟化钠(NaF),氧化钇(Y_2O_3),氧化镱(Yb_2O_3),氧化铽(Tb_2O_3),氧化铈(Tm_2O_3),EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)等.所有试剂的品级为分析纯.

1.2 产物的合成

首先分别称取0.948 0 g的 Y_2O_3 、0.295 6 g的 Yb_2O_3 、0.018 3 g的 Tb_2O_3 ,加入2.5 mL浓硝酸(69%)溶解后,采用冷凝回流法使稀土氧化物溶解于硝酸之中,得到澄清的硝酸盐溶液.

将配置好的硝酸盐溶液放置在磁力搅拌机进行搅拌,随后将1.461 2 g EDTA加入到硝酸盐溶液中,调节混合溶液的pH值至弱酸性,使EDTA溶于硝酸盐溶液,50℃水浴条件下充分搅拌30 min,接着加入NaF1.59 g(76 mmol),将混合溶液在50℃水浴条件下充分搅拌30 min后,随后倒入100 mL的反应釜中,将反应釜放到干燥箱中进行反应,设置干燥箱的温度为180℃、反应时间设置为18 h.反应完成后待其温度降至室温,将反应釜底部的反应物用无水乙醇洗涤并离心若干次后,用数控超声波清洗器充分清洗,最后将沉淀物置于干燥箱之中,在80℃的温度下干燥12 h,得到白色粉末状产物.以同样方法制备另外一种氟化物纳米材料.

1.3 产物的表征

纳米发光材料颗粒的形貌结构采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行表征;样品的晶相结构通过X射线衍射(XRD, D/Max2550VB+/PC, Cu靶 $\text{K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 2θ 范围是 $15^\circ\sim 75^\circ$)进行测试.实验中样品的荧光光谱的测试采用的是法国Jobin-Yvon公司生产的Triax320型号的荧光光谱仪,采用的泵浦源是波长为980 nm的半导体激光器.所有的测试均是在室温下进行,且所有样品的制备过程都是在同一条件下进行的.

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

采用型号为EQUINOX 100的X射线粉末衍射仪,扫描角度设置15°到75°,扫描速度为8°/分钟,温度在25°C的条件下,分别对三个NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺样品(其中Yb³⁺:Tb³⁺=10:1、15:1、20:1)和三个NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺样品(其中Yb³⁺:Tm³⁺=10:1、15:1、20:1)进行测试.所制备的样品XRD图见图1~2.

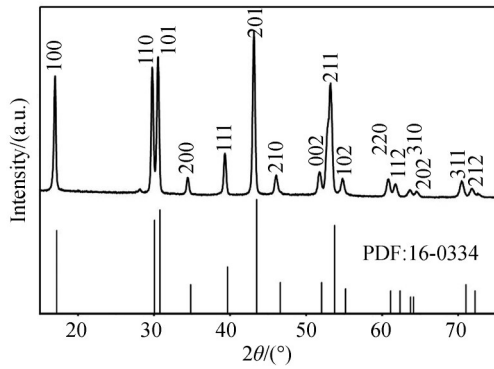


图1 NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺(Yb³⁺:Tb³⁺=20:1)的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺(Yb³⁺:Tb³⁺=20:1)

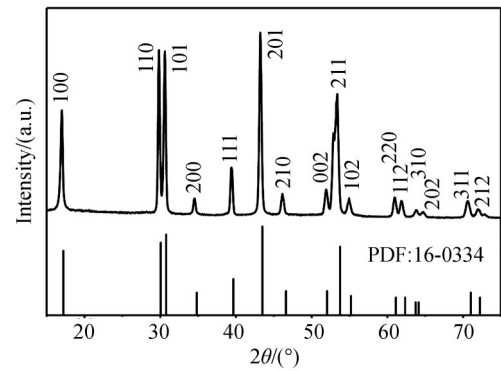


图2 NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺(Yb³⁺:Tm³⁺=10:1)的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺(Yb³⁺:Tm³⁺=10:1)

在图1~2中,上部分为所制备材料的测试图谱,下部分采用了序号为16~0334的NaYF₄标准对比卡片.经过图谱相互对比,图中各衍射峰的峰位和强度与标准卡片16~0334中的各个衍射峰匹配良好,说明通过水热合成法成功制备出了六方相结构的β-NaYF₄,掺杂稀土离子并未影响基质的晶相.

2.2 形貌分析

从图3可以看出,所制备的NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺(Yb³⁺/Tb³⁺=10:1)样品均为六棱柱,长度在1.5 μm左右,尺寸形状均匀.通过对材料显微尺寸上进行X射线能谱分析(EDS),计算可知Yb³⁺/Tb³⁺=10.6:1.1,符

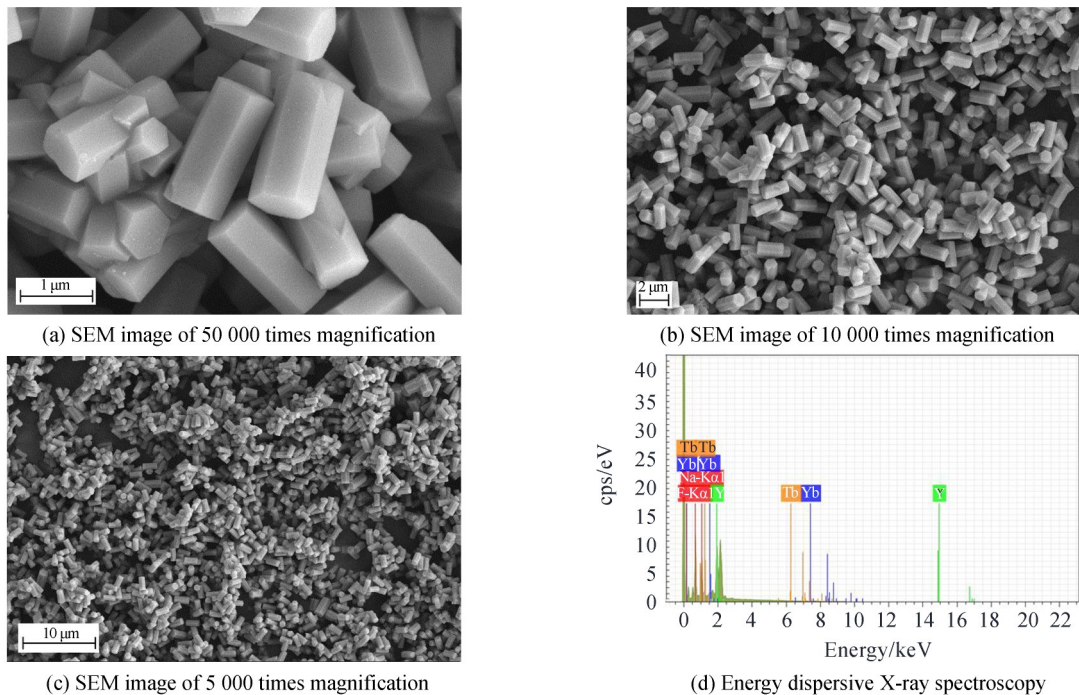


图3 NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺(Yb³⁺/Tb³⁺=10:1)颗粒的扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱分析(EDS)图
Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) images of NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺(Yb³⁺/Tb³⁺=10:1)particles and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy(EDS)

合投料比,说明 Tb^{3+} 在材料中实现了共掺杂. $NaYF_4:Yb^{3+}/Tb^{3+}$ 纳米颗粒产生些微团聚现象的原因可能是 EDTA 的螯合作用与 F^- 浓度之间的作用关系引起. 通过对比,随着 Yb^{3+} 离子所占掺杂比例增高,材料形貌与晶相保持稳定,未发生明显的变化.

图 4 是实验制备的 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ ($Yb^{3+}:Tm^{3+}=15:1$) 样品的扫描电镜图. 可以看到合成的材料为六棱柱型,长度在 $3\ \mu m$ 左右,且尺寸均匀. 通过对材料显微尺寸上测试 X 射线能谱分析(EDS),计算可知 $Yb^{3+}/Tm^{3+}=13.9:0.9$,符合投料比,说明 Tm^{3+} 在材料中实现了共掺杂. 改变 Yb^{3+}/Tm^{3+} 掺杂比例,并未发现材料形貌和尺寸明显变化.

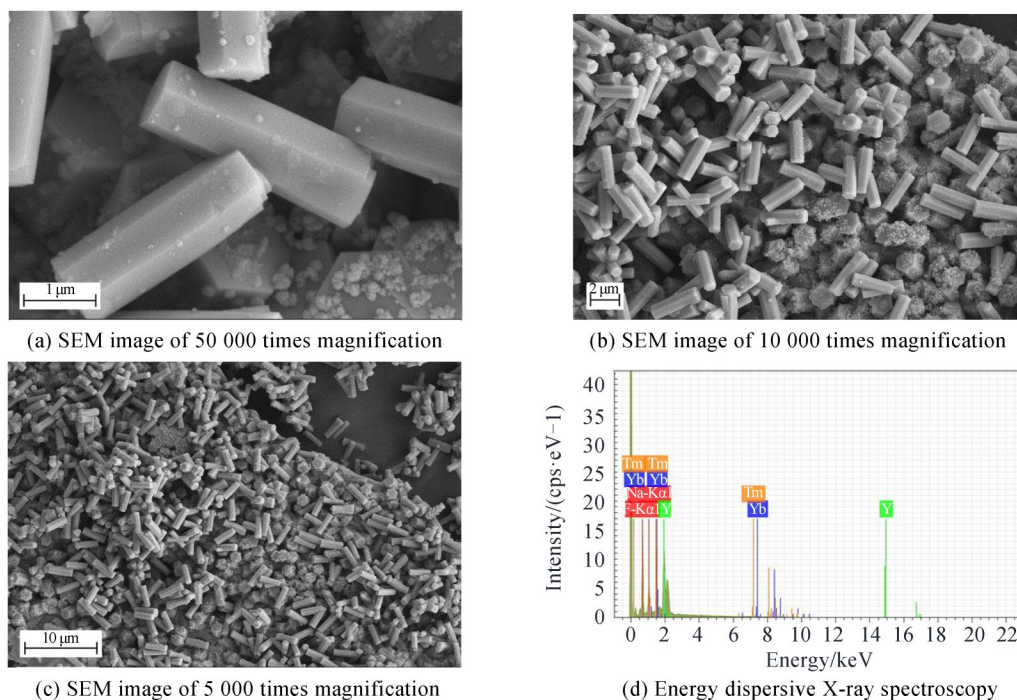


图 4 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ ($Yb^{3+}:Tm^{3+}=15:1$) 颗粒的扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱分析(EDS)图

Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM) images of $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ ($Yb^{3+}:Tm^{3+}=15:1$) particles and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)

2.3 光谱分析

测试了三组不同掺杂比的 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tb^{3+}$ 样品. 图 5 为不同掺杂比的三组样品在 980 nm 激光激发下的上转换荧光发射光谱图,图 6 为 Yb^{3+}/Tb^{3+} 的能级跃迁图.

从图 5 可以看出,三组样品均产生了上转换发光现象. 第一和第二组样品 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tb^{3+}$ ($Yb^{3+}:Tb^{3+}=15:1$) 在 980 nm 激光激发的情况下,出现了 481 nm、541 nm、668 nm 的荧光发射,分别对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ 的辐射跃迁;第三组样品 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tb^{3+}$ ($Yb^{3+}:Tb^{3+}=10:1$) 在 980 nm 激光激发的情况下出现了较强的 481 nm 蓝光,对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的辐射跃迁,668 nm 的红光较弱.

第三组样品红色的光不强,没有出现绿光,分析原因可能为 Yb^{3+} 浓度较高,而引发的浓度猝灭^[14]. 三组样品中同在 980 nm 激光激发下第二组样品 ($Yb^{3+}:Tb^{3+}=20:1$) 在 541 nm 及 668 nm 处的光强绝对值为三组里最大,且其发射谱线平滑,几乎没有噪声信号,可见发光性能较好. 由此可得, Yb^{3+} 的浓度对 Tb^{3+} 的浓度占比对材料发光的能级有很大的影响. 而 Yb^{3+} 浓度增大也不断提高了它的敏化作用,传递的能量也相应的越高.

如图 6 所示,可以看出在 980 nm 激光激发下,2 个或者 3 个激发态的 Yb^{3+} 离子传递能量给 1 个 Tb^{3+} 离子并引发了双光子或三光子上转换^[15]. 在 980 nm 激光激发下 Tb^{3+} 的辐射跃迁可以发出: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的 481 nm 的光, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的 541 nm 的光, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 的 587 nm 的光, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的 651 nm 的光, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ 的 659 nm 的光, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ 的 668 nm 的光,这些为高效的双光子上转换.

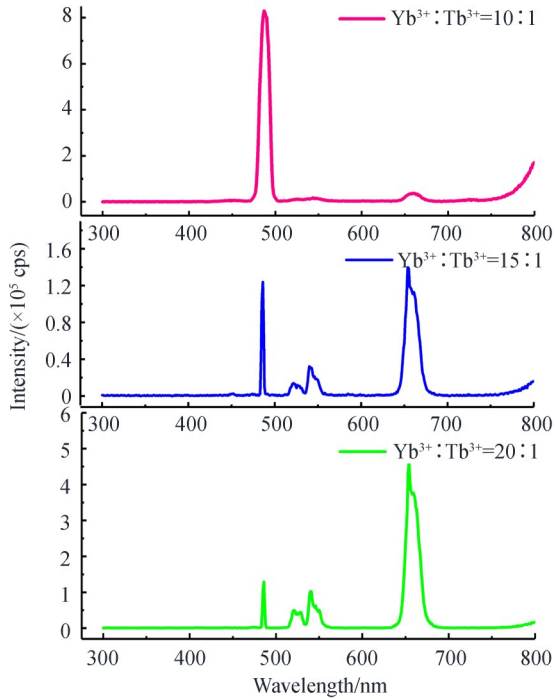


图5 NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺在980nm激发下上转换发射光谱
Fig. 5 The emission spectrum of NaYF₄:Yb³⁺/Tb³⁺ under the excitation of 980 nm

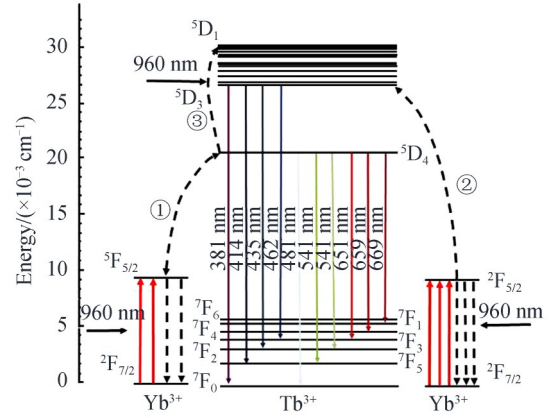


图6 Yb³⁺/Tb³⁺的能级跃迁图
Fig. 6 Energy level transition diagram of Yb³⁺/Tb³⁺

图7为NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺在980 nm光源激发下上转换发射光谱.其中可以看到非常强的480 nm的蓝光,对应的是¹G₄→³H₆的电子跃迁能级带.在660 nm则可以看到很强的红光发射谱带,对应的是¹G₄→³F₄能级跃迁辐射光.随着Tm³⁺离子掺杂浓度的不断增加,NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺上转换发光强度呈现出明显的逐渐增强的趋势.然而,Tm³⁺不同激发态能级上的电子布局数对其浓度的敏感度不同,激发态¹D₂和¹G₄能级上的

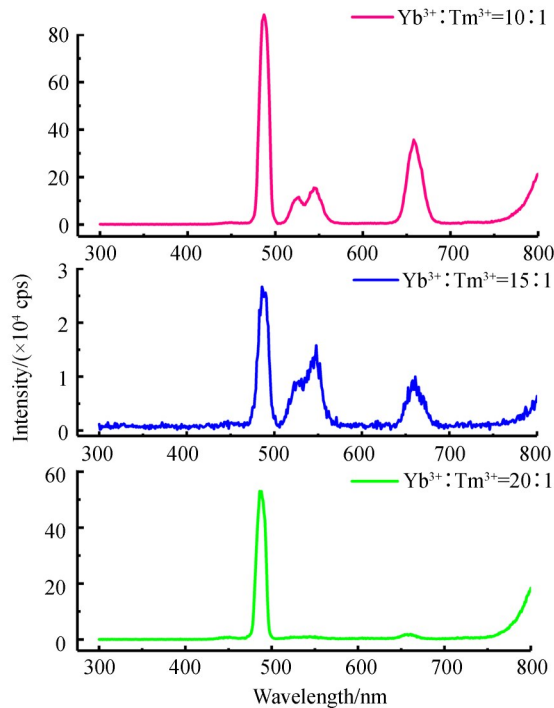


图7 NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺在980 nm激发下上转换发射光谱
Fig. 7 The emission spectrum of NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ under the excitation of 980 nm

电子布局数对 Tm^{3+} 浓度更为敏感,更容易发生浓度淬灭,使得 474 nm 和 645 nm 处的发射光强度在 Tm^{3+} , Yb^{3+} 浓度为离子占掺杂浓度 1: 10 时最强. 由此可得, Yb^{3+} 的浓度对 Tm^{3+} 的浓度占比对材料发光的能级有很大的影响. 而 Yb^{3+} 浓度增大也不断提高了它的敏化作用,传递的能量也相应的越高.

图 8 是 $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ 纳米粒子的上转换发光机理. 处于基态的 Yb^{3+} 在 980 nm 激发光的作用下跃迁到 $^2F_{5/2}$ 能级,随后处于此激发态能级的 Yb^{3+} 通过能量转移过程传递能量给相邻的 Tm^{3+} ,使 Tm^{3+} 从基态跃迁至 3H_5 能级. 处于 3H_5 能级的 Tm^{3+} 寿命较短,该能级的电子很快无辐射弛豫至相邻的 3F_4 能级,处于 3F_4 能级上的电子继续接受由 Yb^{3+} 转移的能量,从而跃迁至较高的 $^3F_{2,3}$ 能级. 随后处于 $^3F_{2,3}$ 能级上的电子一部分经无辐射弛豫跃迁回到 3H_4 能级,位于 3H_4 能级上的电子一部分辐射跃迁回到基态能级 3H_6 ,同时伴随着 800 nm 的红外光发射,另一部分则继续吸收 Yb^{3+} 传递的能量进而跃迁至 1G_4 能级,位于 1G_4 能级上的电子跃迁回到基态 3H_6 能级和激发态 3H_4 能级,并伴随着 474 nm 蓝光和 645 nm 红光的发射. 对于 $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ 共掺杂体系,在 980 nm 激发下,从 Yb^{3+} 到 Tm^{3+} 的能量转移对实现 Tm^{3+} 离子的上转换发光非常重要, Tm^{3+} 由于没有与 980 nm 光子能量相互匹配的能级,而 Yb^{3+} 不仅对 980 nm 波长的光有着较大的吸收截面,而且 Yb^{3+} 的能级跃迁与 Tm^{3+} 的 f-f 跃迁能量相匹配,因而 Tm^{3+} 可借助 Yb^{3+} 的能量转移跃迁至激发态,从而实现其上转换发光.

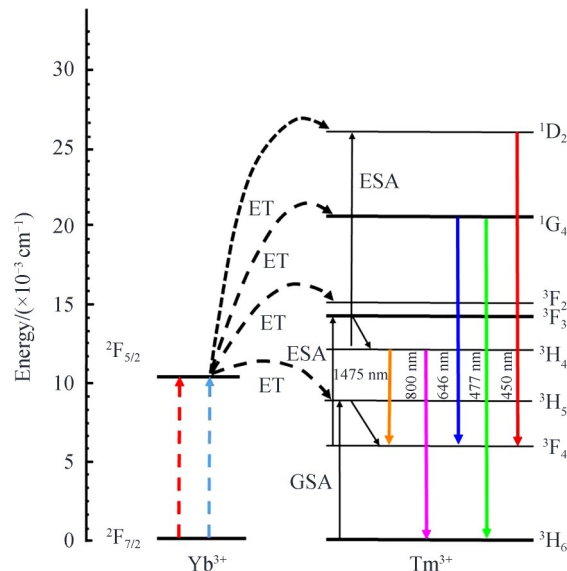


图 8 Yb^{3+}/Tm^{3+} 的能级跃迁图

Fig. 8 Energy level transition diagram of Yb^{3+}/Tm^{3+}

3 结论

采用声子振动最低的 $NaYF_4$ 作为基质,采用共掺杂的方式来降低发光所需要的条件. Tb^{3+} , Tm^{3+} 在 4f 层中拥有丰富的能级,电子在能级上按照一定轨道跃迁时可以得到上转换的发光. Yb^{3+} 凭借着吸收截面大的优势,作为双掺杂的敏化剂,吸收激发光源的能量并分别传递给 Tb^{3+} , Tm^{3+} 来实现能级之间的跃迁发光. $NaYF_4:Yb^{3+}/Tb^{3+}$ 双掺杂氟化物材料在 980 nm 激发下发射出蓝光(481 nm),绿光(541 nm)以及红光(668 nm),分别对应 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ 的辐射跃迁; $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ 双掺杂氟化物材料在 980 nm 激发下主要发射出 480 nm 蓝光,660 nm 红光的上转换发光.

参考文献

- [1] ZHOU L, LI Z H, LIU Z, *et al.* One-step nucleotide-programmed growth of porous upconversion nanoparticles: application to cell labeling and drug delivery[J]. *Nanoscale*, 2014, **10**(1039): 1445-1452.
 - [2] HUANG F F, HU L L, CHEN D P. NIR visible upconversion in Er^{3+} -doped fluoride glass under 1 550 and 980 nm excitations[J]. *Ceramics International*, 2015, **41**(1): 189-193.
 - [3] WANG Meng. Synthesis and application of rare earth upconversion luminescent nanomaterials[M]. Shenyang: Northeast University Press, 2015: 1-42.
- 王猛. 稀土上转换发光纳米材料的合成及应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2015: 1-42.

- [4] HAGENMULLER P. Inorganic solid fluoride chemistry and physics[M]. New York: Academy press Inc, 1985.
- [5] AN Xi-tao, WANG Yue, MOU Jia-jia, *et al.* Controllable synthesis and surface enhanced upconversion fluorescence of ultra-thin gold shell coated NaYF₄:Yb,Er@SiO₂ nanostructures[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, **39** (11): 1505-1512.
安西涛,王月,牟佳佳,等.超薄金壳包覆NaYF₄:Yb,Er@SiO₂纳米结构的可控合成与表面增强上转换荧光[J].发光学报,2018,**39**(11):1505-1512.
- [6] LI Yan-hong, ZANG Guo-feng, MA Jing, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of rare earth doped na₂gdf₄ upconversion materials[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, **34** (8): 982-987.
李艳红,臧国凤,马晶,等.稀土掺杂的NaGdF₄上转换发光材料的合成与发光特性研究[J].发光学报,2013,**34**(8):982-987.
- [7] GUAN Y C, HAI L Q, PRASAD P N, *et al.* Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics[J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(10): 5161-5214.
- [8] HUANG X H, WANG L J, ZHANG X J, *et al.* Dye-assembled nanocomposites for rapid upconversion luminescence sensing of Cu²⁺[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **248**:1-8.
- [9] DONG H, SUN L, YAN C. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(6):1608-1634.
- [10] LUO W Q, LIU Y S, CHEN X Y. Lanthanide-doped semiconductor nanocrystals: electronic structures and optical properties[J]. *Science China Materials*, 2015, **58**(10):819-850.
- [11] IN H, WU H, TIAN L. Improved luminescence of Y₂MoO₆:Eu³⁺ by doping Li⁺ ions for light-emitting diode applications [J]. *Journal of Luminescenc*, 2012, **132**(5)1181-1191.
- [12] CHENG R, CHEN Y, LI Z, *et al.* Citric acid-assisted growth of lanthanide ions co-doped one-dimensional upconversion microcrystals and their photovoltaic applications[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2014, **25**(9): 4066-4073.
- [13] JIANG Y Z, XIA H P, ZHANJ Z, *et al.* Growth and optical spectra of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped cubic NaYF₄ single crystal for white light emitting diode[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, **31** (12): 1232-1236.
- [14] ZI Lu. Controlled synthesis and upconversion luminous properties of rare earth doped composite fluoride nanomaterials [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2017.
瞿陆.稀土掺杂复合氟化物纳米材料的控制合成及上转换发光性能探究[D].呼和浩特:内蒙古师范大学,2017.
- [15] ZHANG Jia-zhong, XIA Hai-ping, JIANG Yong-zhang, *et al.* Cooperative upconversion emission from near infrared to visible light of Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped NaYF₄ single crystal[J]. *Journal of Silicate*, 2016, **44** (1): 125-128.
张加忠,夏海平,姜永章等.Tb³⁺/Yb³⁺共掺α-NaYF₄单晶近红外到可见光的合作上转换发光[J].硅酸盐学报,2016,**44** (1):125-128.