

超细 YF_3 与 GdF_3 纳米晶的合成及其上转换发光

于 锋 黄周霞 马 蓐 徐昌富* 林建国

(湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)

摘要: 当使用液固溶法(LSS法)制备分散性纳米晶时,将传统油酸/油酸钠/酒精反应体系中的 NaOH 用氨水取代时,氨水将会与油酸形成新的表面活性剂油酸铵,这样就可以合成各种超细分散性的 REF_3 纳米晶(RE 代表稀土元素)。在这种新的反应体系中,合成了平均直径小于 10 nm 的 YF_3 和 GdF_3 超细颗粒,X 射线与透射电镜测试表明 YF_3 是正交相,而 GdF_3 是面心立方结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$,晶格常数为 0.582 9 nm。在 980 nm 半导体激光器激发下,可检测到 $\text{YF}_3\text{:Yb/Er}$ 在 515~570 nm 处有较强的绿色发光峰,645~675 nm 处有较强的红色发光峰,呈橙色发光。 $\text{YF}_3\text{:Yb/Tm}$ 和 $\text{GdF}_3\text{:Yb/Tm}$ 样品在 460~490 nm 处有较强的蓝色发光峰,而在 800 nm 附近有更强的近红外发光峰。由于其超细的尺寸及红外上转换发光特性,合成的样品在生物成像、生物标签等方面有潜在的应用价值。

关键词: YF_3/GdF_3 超细纳米晶; LSS 法; 上转换

中图分类号: O614.33; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0805-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.128

Synthesis and Upconversion Luminescence of Ultrasmall YF_3 and GdF_3 Nanocrystallines

YU Feng HUANG Zhou-Xia MA Mo XU Chang-Fu* LIN Jian-Guo

(Institute of Material&Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan, 411105, China)

Abstract: In liquid-solid-solution (LSS) method, when NaOH in the traditional oleic acid/sodium oleate/alcohol reaction system was replaced by ammonia, ammonia reacted with oleic acid, and then a new kind surfactant generated. So, this method can be used to synthesize monodispersed ultrasmall REF_3 nanocrystals. In this new reaction system, ultrasmall YF_3 and GdF_3 nanocrystals have been synthesized. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) assays revealed that the as-synthesized YF_3 was orthorhombic structure, but GdF_3 was face-centered cubic phase (S. G.: $Fm\bar{3}m$, lattice constant: 0.582 9 nm). Under the excitation of 980 nm diode laser, strong green photoluminescence at 515~570 nm and strong red emission at 645~675 nm of $\text{YF}_3\text{:Yb/Er}$ were detected, so the luminescent color of $\text{YF}_3\text{:Yb/Er}$ nanocrystals presented orange. Intense blue emission peaks at 460~490 nm from $\text{YF}_3\text{:Yb/Tm}$ and $\text{GdF}_3\text{:Yb/Tm}$ nanocrystals were detected, especially the stronger near-infrared photoluminescence peaks near 800 nm. For the ultrasmall size and its relative strong upconversion luminescence, the as-synthesized samples show potential applications in bioimaging, biolabels and etc.

Key words: YF_3/GdF_3 ultrasmall nanocrystals; LSS method; upconversion

稀土纳米晶的性能与其尺寸、形貌、相等有很大的关系,但是最根本的要归结到制备方法上面。稀土上转换纳米晶的合成方法有很多,主要采用的是化

学合成的方法,如沉淀法^[1]、离子交换法^[2]、声化学法^[3]、热分解法^[4-5]、水/溶剂热法^[6-7]等。当然还有很多其它合成稀土氟化物纳米晶的办法,但却很少能像

收稿日期:2013-08-20。收修改稿日期:2013-11-27。

国家自然科学基金(No.11274263)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xcf@xtu.edu.cn

热分解法和水/溶剂热法那样能够灵活地控制晶粒生长,将晶粒制备成具有确定晶相、晶粒尺寸、形貌、性能可控(如发光就可以通过掺杂不同浓度、不同种类的稀土杂质来实现发光颜色的可控)单分散性的纳米晶。

北京大学的严纯华首先报导了一种可以合成出具有特定形貌、特定尺寸且大小均一、单分散性 LaF_3 纳米晶的热分解法^[4-5]。一个典型的热分解反应是将相应的金属三氟乙酸盐加热分解为相应的金属氟化物的过程。该方法的主要优势在于能够合成出尺寸超细而且尺寸特别均一的单分散的纳米晶,而且利用这种方法制备出的单分散性的稀土氟化物纳米晶在生物分子检测、细胞成像、核磁共振成像等方面展现出巨大的应用潜力与前景。但是这种合成方法反应温度高、操作复杂、使用的试剂价格昂贵,而且很多反应前驱体的分解产物有毒,显然对环境不够“友好”。

清华大学的李亚栋基于溶剂热法和微乳液法建立了一套“液-固-溶”反应体系,即“liquid-solid-solution method”,缩写为 LSS^[6-7]。LSS 方法其实质仍然是一种水/溶剂热法,该反应体系可以用来制备很多单分散纳米晶,如 LaF_3 、 NaLaF_4 、(α 或 β)- NaYF_4 及很多其它 LnF_3 、 NaLnF_4 、(Ln 代表镧系元素)系列物质。这种方法操作简单,各种反应参数容易控制调节,所使用的反应物质便宜而且容易得到,所以这种方法也是最经常采用的一种用来合成各种尺寸均匀、单分散性的各种功能化纳米晶的方法。

稀土氟化物纳米晶在许多领域中得到应用,如三维成像^[8-9]、太阳能电池^[10]、生物成像^[11]、信息存储、光导开关、光动力诊疗^[12-13],尤其在生物医学中有着广泛的应用前景,与传统的有机染色体^[14]和半导体量子点^[15]相比,稀土氟化物上转换纳米晶拥有许多独特的优点,如:生物毒性低、热化学稳定、荧光寿命长、发射峰窄,另外因使用近红外光激发而具有对组织穿透能力深、对生物组织无损伤、近乎零背景荧光干扰、成像灵敏度高等诸多优点^[16-19]。稀土氟化物上转换纳米晶目前已经成功的应用于生物大分子检测、生物组织成像、细胞轮廓成像^[18-20-21],但是目前还不能够实现在细胞内成像。因为细胞内成像要求纳米晶尺寸必须小于 10 nm^[22],而且是越小越好,另外还要求具有高的发光强度,所以,研究出平均尺寸小于 10 nm 且发光强度高的上转换纳米晶仍然需要不断地探索。

关于单分散性 LnF_3 超细纳米晶的文献报导不少^[23-25],而且最常用的制备方法是热分解法和水/溶剂热法^[4-7]。其中 YF_3 和 GdF_3 是备受关注的两种稀土氟化物基质材料,它们的纳米晶制备简单、形貌尺寸容易控制、发光效率高。例如,Liu 等在不同表面活性剂辅助的水热条件下合成出纺锤形、花束状、纳米束和削角八面体形的 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 纳米发光材料^[26];Chen 等报道了利用一种简单且易于生产化的热分解方法合成了 3.7 nm 的 YF_3 纳米晶,这种纳米晶的发光强度是尺寸为 4.5 nm CaF_2 纳米团的 10 倍多^[27];T. Grzyb 等利用共沉淀方法合成了 17 nm 左右的 GdF_3 纳米晶^[28]。由于 YF_3 和 GdF_3 属于正交晶系,不同晶面的表面能差异较大,并不容易获得单分散性且尺寸可控的纳米晶。

研究新的合成方法,合成出具有形貌、尺寸、晶相可控的纳米晶具有重要的意义,LSS 法是目前合成具有特定形貌、尺寸、晶相可控纳米晶的最普遍方法之一^[6-7,29]。在该反应体系中,油酸和酒精的量相对较多,用作溶剂,水的使用量相对较少,用作溶质,NaOH 与油酸反应生成油酸钠为表面活性剂,同时 NaOH 还为生成的产物(如 NaLnF_4)提供钠源。如果将 NaOH 用 KOH 取代,则可以合成出含 K^+ 的稀土氟化物纳米晶,而用 LiOH 取代时,也可以合成出各种 LiLnF_4 纳米晶。在本文中,将采用氨水取代传统反应体系中的氢氧化钠,铵水与油酸反应生成新的表面活性剂油酸铵,利用这种方法,合成出了近单分散性的 YF_3 和 GdF_3 超细纳米晶,并研究了它们的上转换发光性能。

1 实验部分

1.1 YF_3 与 GdF_3 纳米晶的合成

实验所采用的试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,稀土氧化物(>99.99%)用硝酸溶解并配制成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液。采用改进过的 LSS 法合成 YF_3 与 GdF_3 纳米晶,即用氨水取代 NaOH 与油酸反应生成的油酸铵作为表面活性剂。在磁力搅拌下往烧杯中依次加入 10 mL 无水乙醇和 20 mL 油酸,再加入 1.5 mL 氨水,持续搅拌 10 min 使其变成透明溶液。然后按化学计量比加入 1 mL 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀土硝酸盐溶液,充分搅拌,让碱土离子和稀土离子被油酸铵螯合,最后得到呈半透明状的乳浊液,滴入含一定量的 NH_4F 的水溶液,搅拌 10 min 后将溶液转移至水热釜中。将水热釜放入加热炉中升温

至 220 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h, 反应结束后将反应釜移出加热炉自然冷却至室温。合成的纳米晶将会由于重力的作用而沉积在反应釜的底部, 因此将反应釜内上层透明溶液缓慢倒掉后就可以得到反应产物。用酒精

将产物清洗 3 遍, 再用去离子水清洗一遍, 最后将样品在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干以备后续分析测试。具体的反应条件与产物特征见表 1。

表 1 YF_3 与 GdF_3 超细纳米晶合成的反应条件与产物特征

Table 1 Synthetic reaction conditions and product features of YF_3 and GdF_3 ultrasmall nanocrystallines

Sample	Dosage of ammonia / mL	Rare earth ions and the dosage	Dosage of NH_4F / mmol	Reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Morphology and the size
YF_3	1.5	0.4Y^{3+} , 0.1Yb^{3+} , 0.001Tm^{3+}	2	220	24	5 nm nanoparticles
YF_3	1.5	0.4Y^{3+} , 0.1Yb^{3+} , 0.01Er^{3+}	2	220	24	5 nm nanoparticles
GdF_3	1.5	0.4Gd^{3+} , 0.1Yb^{3+} , 0.001Tm^{3+}	2	220	24	8 nm nanoparticles

1.2 样品表征

用 X 射线粉末多晶衍射仪 (Bruker D8 advance) 测定纳米晶的晶体结构, 确定晶格常数并估算晶粒尺寸。衍射仪的光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线 (0.154 06 nm), 扫描步长为 0.02° , 扫描速度为 $0.02^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$ 。用高分辨型透射电子显微镜 (Jeol JEM2100) 表征所合成的纳米晶形貌、尺寸和微观结构。用安装于 TEM 上的 Oxford 能谱仪测定纳米晶的元素成分。平均晶粒尺寸还可以根据 XRD 衍射谱用谢乐公式估算。对于没有 PDF 标准卡片的样品, 对其衍射谱使用 Jade 6.0 进行全谱拟合, 根据拟合结果确定晶格常数和晶粒尺寸。用天津卓立公司的荧光光谱仪测试纳米晶的上转换发光光谱, 激发光源为半导体激光器, 激发光波长为 980 nm。所有测试均在室温下进行。

2 结果与分析

2.1 YF_3/GdF_3 超细纳米晶的晶体特征

当用氨水取代 NaOH 时, 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h 后可以合成出 YF_3 超细纳米晶。如图 1 所示, 所合成出的 $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ (20/0.2 mol%) 纳米颗粒超细、分散, 且呈现多面体形貌, 超细纳米颗粒的形貌主要为类三角形纳米片, 平均粒径约 5 nm。从插于图 1 右上角的高分辨像可以看出, 尽管纳米颗粒非常细小, 但结晶完整, 体现出很好的结晶性。测出 3 个方向上的晶面间距分别是 0.312、0.313 和 0.343 nm, 分别对应于正交相 YF_3 的 (111)、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 (020) 晶面族。X 射线测试结果也表明所合成出的超细纳米晶为正交相 YF_3 , 如图 2 所示, 从 XRD 图中可以看出, 所有衍射峰均能够对应于正交相 YF_3 的标准峰 (JCPDS 74-0911)。

用氨水替代 NaOH 时, 还可以合成出分散性 $\text{GdF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ 超细纳米晶。如图 3(a) 所示, 所有的纳米颗粒尺寸非常细小, 形貌很不规则, 纳米颗粒之间分散性很好, 纳米颗粒的平均尺寸不到 10 nm。从插于

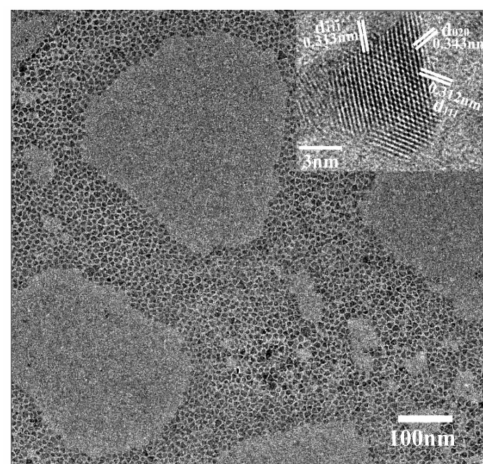


图 1 $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ (20/0.2 mol%) 的 TEM 图

Fig.1 TEM image of $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ (20/0.2 mol%)

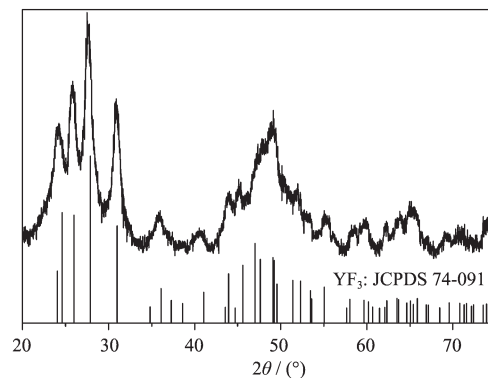


图 2 $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ (20/0.2 mol%) 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ (20/0.2 mol%)

图 3(a)下边的高分辨像测出,两个晶面间距分别为 0.280 nm 和 0.281 nm,与标准卡片值(GdF_3 :PDF No. 49-1804)不相对应;从右上角的高分辨像测出两个晶面间距均为 0.320 nm,也与正交相的 GdF_3 晶面间距值不符。对纳米颗粒进行 EDS 能谱测试表明,如图 3(c)所示,除了 F、Gd 和 Yb 元素(C 和 Cu 元素来自于碳膜)之外,并没有发现别的元素存在,这说明合成出的纳米颗粒的成分为 F、Gd 和 Yb。利用 X 射线对合成出的纳米颗粒进行物相鉴定,其 XRD 图如图 3 (b)所示,发现除了一系列较强的峰外,还有少量小杂峰。对较强的峰仔细观察可以发现,这几个峰的 2θ (d 值)位置在 26.40° (0.337 nm)、 30.62° (0.291 nm)、

43.84° (0.207 nm)、 52.00° (0.175 nm)、 54.40° (0.169 nm)、 63.74° (0.146 nm)、 70.38° (0.133 nm)、 72.48° (0.130 nm)与 80.84° (0.118 nm)处,其 d 值相应的倒数的平方比接近于 3:4:8:11:12:16:19:20:24,具有面心立方晶系的衍射峰特征。我们将这几个峰利用 Jade 6.0 软件进行拟合,发现其为典型的面心立方结构,并确定晶格常数为 0.582 9 nm,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。另外有一些杂峰,则属于正交相 GdF_3 (PDF No.12-0788)的峰。造成这种结果的可能原因则是因为纳米晶尺寸太小造成晶粒表面张力大,从而导致晶格常数发生变化,使得纳米晶为面心立方结构。

对于纳米晶的形貌、尺寸、晶相的控制关键在于

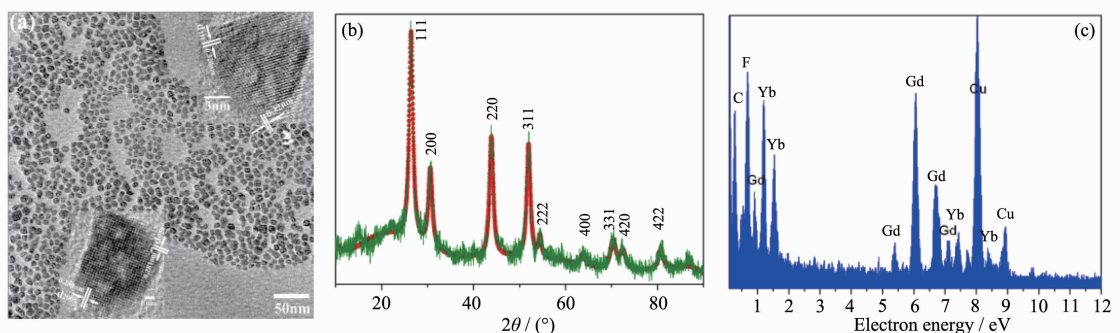


图 3 立方 $\text{GdF}_3\text{:Yb/Tm}(20/0.2 \text{ mol}\%)$ 纳米晶的(a)TEM 图,其插入图为两个纳米晶的高分辨像;(b) XRD 图;(c)EDS 能谱图
Fig.3 $\text{GdF}_3\text{:Yb/Tm}(20/0.2 \text{ mol}\%)$ nanocrystals with cubic structure(a) TEM image, the inserted pictures is HRTEM images;
(b) XRD patterns; (c) EDS spectrum diagram

成核与其后生长过程,而这与结晶动力学和反应动力学有关,结晶动力学是通过控制反应温度来控制的,而大多数反应则是通过改变反应动力学条件来实现对纳米晶的控制,如控制反应前驱体的浓度,选择合适的表面活性剂,控制反应溶液的 pH 值等。在 LSS 反应体系中, NH_4^+ 与 F^- 均溶于水形成溶液,钠离子和稀土离子则与油酸反应形成固体相,油酸和酒精混溶形成液相。当引入 F^- 的水溶液后,在液固界面处, F^- 将与阳离子发生反应。稀土氟化物中, Y^{3+} 的配位数一般为 8 或 9,也就是说当引入氟源之后, Y^{3+} 将会与超过 3 个氟离子配位,这样最初形成的 YF_3 超细小颗粒的表面带负电荷,为了平衡小颗粒表面电荷,导致带正电荷的阳离子会吸附到小颗粒表面从而达到电荷平衡。这些吸附的阳离子可能参与,也有可能不参与最终产物的生成,但却是影响产物形貌的关键决定因素。如引入 NH_4^+ ,将吸附在晶粒/核上可以达到改变晶粒/核表面的电荷状态,而不参与反应,从而影响反应单体在晶粒/核的不同晶

面的沉积速度,并阻止 F^- 进一步在晶核表面沉积,最终达到控制晶体生长与晶体形貌的目的。另外,由于反应物中的 F^- 的用量只是略过量,并不足以平衡纳米晶表面吸附的 NH_4^+ 所带来的正电荷,所以纳米晶表面会吸附很多的油酸根离子从而使单个纳米颗粒呈现电中性。由于油酸根离子的长链结构,使得纳米晶的表面无法相互接触,而且油酸根的疏水端朝外,这样就使得制备所得的纳米晶很容易溶于各种非极性溶液之中,如环己烷。如果反应体系中不是使用的氨水而是 NaOH ,在相同的反应条件或类似的反应条件下,当 Na^+ 用量充足时, Na^+ 必然会参与最终产物的形成,将全部生成 NaYF_4 纳米晶^[6], Na^+ 的用量不够时,最终产物将是 NaYF_4 与 YF_3 的混合物,而且由于没有了表面活性剂的作用,产物的尺寸将会极不均匀且纳米晶将团聚而无法分散。因此在溶剂热法中使用 NaOH 与油酸反应生成的油酸钠作为表面活性剂时,使得多种稀土氟化物无法在这种反应体系之中合成,但是在这个新的反应体系中,排除

了 Na^+ , 而且合成出的纳米晶分散性好且颗粒细小。所以探索和改进合成这些纳米晶的新型溶剂热合成方法, 并调控它们的发光性能, 仍然具有重要研究价值。

2.2 YF_3/GdF_3 超细纳米晶的上转换发光

使用这种方法制备的 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶均能够产生较强的上转换发光。图 4 (a,b) 分别为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶在 980 nm 半导体激光器激发下的上转换光谱图, 从图中可以看出, 两个样品都能检测到较强的发光峰。在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶中, 可以检测到从红外到紫外各波段的上转换发光, 但其紫外发光极其微弱, 只是通过仪器可以探测出来。 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶的上转换发光的各波段中心波长

分别位于 362 ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$)、451 ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$)、479 ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$)、650 ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$)、681 与 699 ($^3F_3 \rightarrow ^3H_6$)、802 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) 处。值得注意的是, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶在 800 nm 附近的近红外发光非常强, 这说明使用这种方法制备的 YF_3 超细纳米晶是一种可用于生物成像的上转换超细纳米晶。由于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶在可见光波段范围内 460~490 nm 处蓝光的强度相对很强, 所以最终的发光颜色呈现为蓝色。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶在 980 nm 激光器激发下, 其发光颜色呈橙色, 如图 4(b) 所示。515~570 nm 处为绿色发光, 有两个发光峰, 其中心波长位于 528 和 543 nm 处, 分别对应于 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁, 645~675 nm 处为红色发光, 其中心波长位于 655 nm 处, 是由 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁导致。

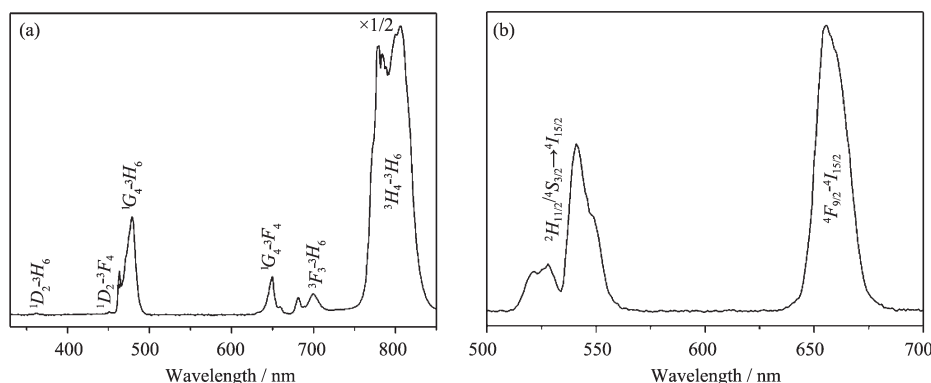


图 4 (a) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 和 (b) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YF_3 超细纳米晶的上转换光谱图

Fig.4 UC emission spectra of samples: (a) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and (b) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doping YF_3

在 980 nm 激光激发下, $\text{GdF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ 超细纳米晶同样可检测到较强的上转换发光。如图 5 所示, 从红外到紫外能够检测到一系列的发光峰, 其中位于 362 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$) 处的紫外发光峰极为微弱, 蓝色光

的中心波长位于 477 nm, 源自于 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 能级跃迁, 红色波段主要有两个发光峰, 其中心波长分别是 650 和 700 nm, 分别源自于 Tm^{3+} 的 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 与 $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ 能级跃迁, 最强的红外光中心波长位于 801 nm 处, 源自于 Tm^{3+} 的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 能级跃迁。

3 结 论

利用改进的 LSS 法合成分散性超细纳米晶, 即将原反应体系中的 NaOH 更换为氨水后, 氨水与油酸生成新的表面活性剂, 从而形成一种新的反应体系。在这种新的反应体系中能够可控合成出分散性的稀土氟化物超细纳米晶, 如 YF_3 和 GdF_3 纳米晶。合成出的 $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}(20/0.2\text{mol}\%)$ 纳米颗粒超细、分散, 且呈现多面体形貌, 超细纳米颗粒主要的形貌为类三角形纳米片, 平均粒径约 5 nm。所合成出的 $\text{GdF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ 超细纳米晶为面心立方结构, 其晶格常

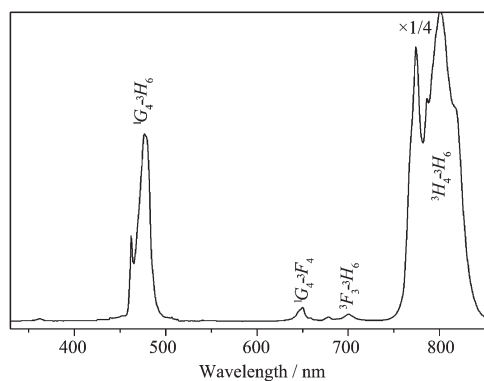


图 5 $\text{GdF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}(20/0.2\text{mol}\%)$ 的上转换光谱图

Fig.5 Upconversion spectrogram of $\text{GdF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}(20/0.2\text{mol}\%)$

数为 0.582 9 nm, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。通过稀土掺杂, 在 980 nm 激光器的激发下, 这些超细纳米晶均能够产生较强的上转换发光。其中测得 $YF_3:Yb/Er$ 在 515~570 nm 处有较强的绿色发光峰和 645~675 nm 处有较强的红色发光峰, 发光颜色呈橙色。 $YF_3:Yb/Tm$ 和 $GdF_3:Yb/Tm$ 样品在 460~490 nm 处有较强的蓝色发光峰, 而在 800 nm 附近有更强的近红外发光峰。由于这两类超细纳米晶具有较好的红外上转换发光特性, 其在生物成像、生物标签等方面有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Wei Y, Lu F Q, Zhang X R, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(6): 1337-1340
- [2] Zhang F, Shi Y F, Sun X H, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**: 5237-5243
- [3] Wang H Q, Nann T. *ACS Nano*, **2009**, **3**(11):3804-3804
- [4] Du Y P, Zhang Y W, Yan C H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(32):12234-12241
- [5] Si R, Zhang Y W, Yan C H, et al. *Angew. Chem.*, **2005**, **117**: 3320-3324
- [6] Wang X, Zhuang J, Li Y D, et al. *Nature*, **2005**, **437**:121-124
- [7] Zeng J H, Li Z H, Li Y D, et al. *Nanotech.*, **2006**, **17**:3549-3555
- [8] Auzer F. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:139-173
- [9] Boyer J C, Johnson N J J, Veggel F C J M. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(10):2010-2012
- [10] Xie G X, Lin J M, Wu J H, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2011**, **56** (1):96-101
- [11] Wang F, Liu Y S, Liu X G, et al. *Analyst*, **2010**, **135**:1839-1854
- [12] Chatterjee D K, Zhang Y. *Nanomedicine*, **2008**, **3**(1):73-82
- [13] Wang C, Tao H Q, Cheng L, et al. *Biomaterials*, **2011**, **32** (26):6145-6154
- [14] He G S, Tan L S, Zheng Q D, et al. *Chem. Rev.*, **2008**, **108** (4):1245-1330
- [15] Wu S M, Zhang Z L, Wang X D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:9169
- [16] Wang F, Liu X G. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:976-989
- [17] Kumar R, Nyk M, Ohulchanskyy T Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**(6):853-859
- [18] Xiong L Q, Yang T S, Yang Y, et al. *Biomaterials*, **2010**, **31**: 7078-7085
- [19] Zhou J, Sun Y, Du X X, et al. *Biomaterials*, **2010**, **31** (12): 3287-3295
- [20] Nyk M, Kumar R, Ohulchanskyy T Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(11):3834-3838
- [21] Cao T, Yang T S, Li F Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**(3):392-394
- [22] Ostrowski A D, Chan E M, Gargas D J, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**(3):2686-2692
- [23] Tian Y, Tian J, Li X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:2847-2849
- [24] Liu C H, Chen D P. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**:3875-3880
- [25] WANG Miao(王淼), SUN Tong-Ming(孙同明), SHI Yu-Jun (石玉军). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(2):274-278
- [26] LIU Gui-Xia(刘桂霞), ZHANG Song(张颂), WANG Jin-Xian(王进贤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(13):1298-1302
- [27] Chen G Y, Qiu H L, Fan R W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012** (22):20190-20196
- [28] Grzyb T, Lis S. *J. Rare Earths*, **2009**, **27**(4):588-592
- [29] Ma M, Yang L, Ren G Z, et al. *Lumin.*, **2010**, **131**:1384