

文章编号: 1000-7032(2011)12-1227-06

## 氮气氛中高温退火对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子上转换发光的影响

赵军伟<sup>1,2</sup>, 单 含<sup>3</sup>, 贾铁昆<sup>2</sup>, 范 翊<sup>4</sup>, 孔祥贵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 苏州生物医学工程技术研究所, 江苏 苏州 215163; 2. 洛阳理工学院 材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023;  
3. 长春理工大学, 吉林 长春 130022; 4. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 以柠檬酸三钠为螯合剂, 采用共沉淀和水热相结合的方法成功制备出尺寸为 40 nm 的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米粒子。将得到的部分样品在 300 °C 氮气保护下退火 2 h。退火前后的样品晶体结构都属于立方相, 尺寸保持在 40 nm 左右。在 980 nm 光激发下, 退火后样品的上转换发光整体强度和绿光相对发射强度明显增强。分析认为高温退火改善了纳米粒子的结晶质量并降低了纳米粒子表面有机配体的浓度, 改善了样品上转换发光性能。

**关键词:** 纳米粒子; 上转换; 稀土; 退火

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113212.1227

### 1 引 言

上转换发光是指发光材料通过多光子机制把长波激发光转变为短波辐射的物理过程。近几年, 稀土掺杂的上转换发光材料由于其独特的发光性质成为材料科学领域研究的热点之一, 在光通信、高密度存储、发光显示、红外探测与生物医学等领域具有良好的应用前景<sup>[1-4]</sup>。在众多的稀土离子掺杂基质材料中,  $\text{NaYF}_4$  是目前发现的上转换发光效率较高的基质材料<sup>[1]</sup>。这主要是由于  $\text{NaYF}_4$  晶体具有较低的声子能量, 有利于抑制上转换发光过程中的无辐射弛豫过程, 因此掺入到  $\text{NaYF}_4$  晶格中的稀土离子具有较高的发光效率<sup>[5]</sup>。稀土掺杂的上转换纳米材料在生物医学领域具有很好的应用前景。目前, 以生物应用为目标的稀土掺杂上转换发光纳米材料的基础研究工作主要集中在样品的形貌、尺寸、生物相容可控性和提高上转换发光效率的研究方面<sup>[6]</sup>。为了有效地提高上转换发光纳米粒子的发光效率, 人

们研究出了各种制备方法, 如水热/溶剂热法、高温热分解法、燃烧法和高温退火法等<sup>[7-12]</sup>。

处于基质材料晶格内的三价稀土离子由于受到外层电子  $5s^25p^6$  壳层的屏蔽作用受基质晶体场影响较小, 而且具有丰富的能级结构, 发光谱带的频移较小, 一般在几百个波数范围内<sup>[13]</sup>。稀土离子掺杂纳米粒子的线状光谱带发光起源于离子 4f 壳层内电子的跃迁, 基质材料的结晶质量和粒子的表面态等因素对其发光强度有很大的影响。本文以柠檬酸三钠为螯合剂, 首先利用共沉淀和水热相结合的方法成功制备出尺寸在 40 nm 左右的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米粒子, 然后将获得的部分纳米粒子进行高温退火处理。实验发现, 退火处理后的纳米粒子发光强度比退火前的发生了很大的变化。X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等结果表明退火后样品结晶质量的改善和样品表面高能有机振动基团浓度的降低是样品发光性质发生变化的主要原因。样品的荧光衰减曲线等结果证明了结论的正确。

收稿日期: 2011-10-15; 修订日期: 2011-11-02

基金项目: 国家自然科学基金 (10904142, 11004189); 河南省基础前沿与技术研究 (102300410172); 洛阳市自然科学基金 (2009YZ04) 资助项目

作者简介: 赵军伟 (1981-), 男, 河南周口人, 博士, 讲师, 主要从事稀土发光功能材料研究。

E-mail: jwzhao168@yahoo.com.cn

\* : 通讯联系人; E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn

## 2 实 验

### 2.1 试剂

实验中所用试剂均为分析纯。 $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Y, Er, Yb$ ) 由其对应的氧化物与稀硝酸反应制得。柠檬酸三钠和氟化钠从北京化工厂购买,使用时没有进一步提纯。去离子水通过本实验室去离子水机制备。

### 2.2 样品的制备

$NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  样品的合成过程如下:将 10 mL 浓度为 0.1 mol/L 的稀土硝酸盐水溶液 [ $n(Y):n(Yb):n(Er) = 89:10:1$ ] 加入到反应器中,在磁力搅拌下加入 15 mL 柠檬酸钠水溶液 (0.1 mol/L),然后持续搅拌,直到形成白色沉淀,0.5 h 后加入 30 mL 适当浓度的 NaF 水溶液,白色沉淀浓度逐渐变小,溶液逐渐变为半透明的乳白色液体,持续搅拌 1 h 后,得到 pH 值约为 6.5 的前驱体溶液。将此前驱体溶液转移到装有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中封紧并放入烘箱内,在 180 °C 下反应若干小时。室温冷却后,反复离心和水洗三次,然后将产物放入 60 °C 的真空干燥箱内干燥。将收集到的样品均匀分成 2 份,一份放在陶瓷坩埚中在氮气保护下 300 °C 退火 2 h,另一份作为对照样品保存。退火前后的样品分别标记为 a1 和 a2。所有样品的表征均在室温下进行。

### 2.3 样品表征

用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪 ( $CuK\alpha$ ) 测定物相结构 ( $\lambda = 0.15418$  nm)。用 S-4800 型 SEM 扫描电镜观察产物的形貌和粒度。用 Kithachi260-50 型红外光谱仪测量样品的红外光谱。用出射波长为 980 nm 的半导体激光器作为外接激发光源在共聚焦微区 Raman 光谱仪上测定产物的发射光谱。用全固态 OPO 及倍频可调谐激光器产生的波长为 980 nm 的纳秒级脉冲激光对样品进行荧光寿命测试。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换发光纳米粒子退火前后的 XRD 谱图。两个样品的 XRD 谱图与标准卡片给出的谱图 (JSPDS card no. 77-2042) 符合良好,都属于立方相结构。与稀土离子掺杂的氧化物相比,稀土离子掺杂的氟

化物在高温退火过程中更容易发生分解或晶相转变<sup>[14]</sup>。在氮气保护下,适当的退火温度 (300 °C) 和较短的退火时间 (2 h) 能有效防止  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  样品发生分解或晶相转变。利用 UNITCELL 软件,从衍射谱图可以计算出两个样品的晶格常数分别为:  $d_1 = 0.5514$  nm,  $d_2 = 0.5499$  nm,同标准值 0.5448 nm 更接近。退火处理后的样品 a2 的 XRD 衍射峰与退火处理前的样品 a1 相比明显变强,表明样品的结晶质量变好,这和先前文献报道的其他体系的纳米粒子的结果一致<sup>[12,15]</sup>。

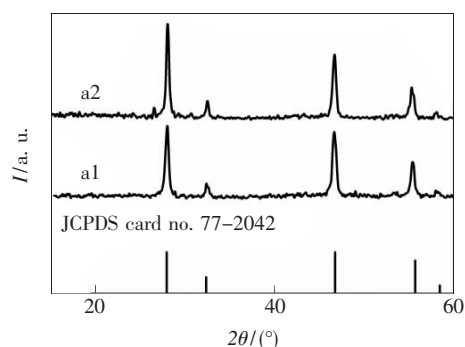


图 1  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米粒子退火处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的 XRD 谱图。

Fig. 1 XRD patterns of  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  nanoparticles before (a1) and after (a2) annealing treatment.

图 2 给出了样品退火处理前后的 SEM 图。图 2(a1) 是退火处理前的  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  样品。从图中可以看出,样品是由球形的纳米粒子组成,粒子尺寸约为 40 nm。图 2(a2) 是退火处理后的样品。从图中可以看出,与退火处理前相比,样品经过退火处理后的形貌和尺寸基本没有发生变化,尺寸范围也在 40 nm 左右。这说明退火处理并没有明显影响制备的纳米粒子的尺寸。

图 3 给出了  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米粒子退火前后的 FTIR 图谱。样品的 3000 ~ 3500  $cm^{-1}$  附近的吸收带对应于柠檬酸分子中的 O—H 基团振动和样品表面吸附水的羟基振动<sup>[16-17]</sup>。1600  $cm^{-1}$  和 1400  $cm^{-1}$  的吸收峰归因于柠檬酸根离子中的羧基的振动<sup>[16-17]</sup>。位于 2340  $cm^{-1}$  附近的吸收带主要是由样品在测试过程中吸附的空气中的  $CO_2$  分子的振动引起的<sup>[16-17]</sup>。从图谱对比可以看出,退火后样品的吸收峰强度要低于退火前的样品,即样品 a2 的透射率增加,尤其是位于 3000 ~ 3500  $cm^{-1}$  振动吸收带附近的柠檬酸分子中的

O—H基团振动和样品表面吸附水的羟基振动带的强度有了明显地降低。根据红外吸收光谱定量分析原理<sup>[18]</sup> 样品透射率增加说明产生对应的吸收振动的分子浓度降低。因此,在退火处理过程中一部分柠檬酸配体分子从 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 样品表面脱落导致了样品 a2 相对应的红外吸收峰强度降低。

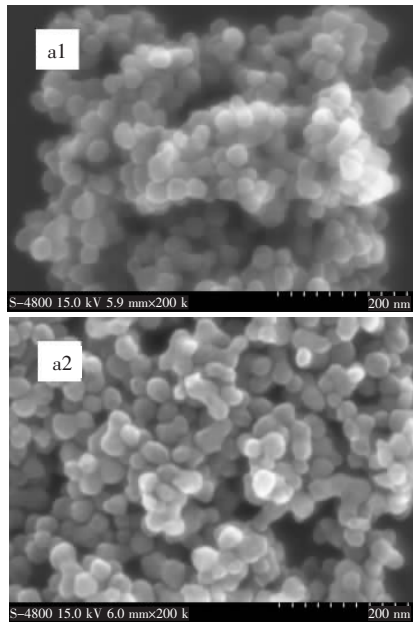


图 2 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子退火处理前(a1) 和处理后(a2) 的 SEM 图。

Fig. 2 The SEM images of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles before (a1) and after (a2) annealing treatment.

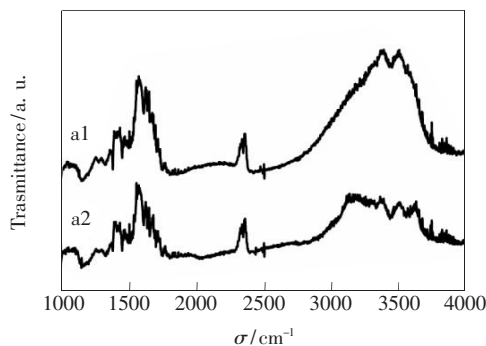


图 3 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子退火处理前(a1) 和处理后(a2) 的 FTIR 谱图。

Fig. 3 The FTIR spectra of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles before (a1) and after (a2) annealing treatment.

图 4 给出了在波长为 980 nm 的半导体激光器连续光的激发下,退火处理前后 NaYF<sub>4</sub>: 10% Yb<sup>3+</sup>, 1% Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的上转换发射光谱。从

图中可以看出,在 980 nm 近红外光激发下,样品实现了从红外到可见光的上转换发光。其中 525 nm 和 540 nm 左右的发光带来自 Er<sup>3+</sup> 能级的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁, 650 nm 左右的发光带来自 Er<sup>3+</sup> 能级的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁。退火处理前后,样品的上转换发光发生了明显的变化。经过退火处理后的样品 a2 的整体发光强度明显增大。分析认为其增强机理主要有以下两个方面的原因。(1) 经过退火处理后,样品 a2 表面的有机分子数量明显减少,从而降低了多声子弛豫过程对退火样品 Er<sup>3+</sup> 发光的影响,导致发光强度增强<sup>[19-20]</sup>。图 3 中的 FTIR 谱图已经表明了退火处理后的 NaYF<sub>4</sub> 纳米粒子表面柠檬酸分子浓度的降低。(2) 样品结晶质量的提高也是引起发光增强的一个主要原因<sup>[12, 15, 19-20]</sup>。样品的 XRD 谱图证明,退火处理后样品 a2 的结晶质量明显提高。样品的结晶质量对材料的发光强度有很大的影响。总体来说,样品的结晶质量越差,说明样品在生长过程中产生的缺陷数量就越多。当被激发的荧光中心处在缺陷附近,则激发能量很容易通过非辐射弛豫过程转移到陷阱能级<sup>[21]</sup>。因此高的缺陷浓度必然导致弱的发光。在退火处理前,由于样品内部缺陷较多,因此上转换发光强度相对较弱;在退火处理后,样品的结晶质量有所改善,样品内部缺陷变少,因此上转换发光强度有了很大的提高。另外,分析发现,在相同的测试条件下退火处理前后两个样品的红绿光发射比也发生了变化,从退火处理前的 22.1 变成退火处理后的 7.0。与体材料相比,纳米粒子的比表面积较大,因此发光纳米材料受表面态的影响较大<sup>[22]</sup>。在上转换过程中,Er<sup>3+</sup> 的红光发射能级<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>的布居有多个过程。其中有以下两个重要的过程:

(1) 从<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>能级经过无辐射弛豫过程布居;

(2) 从<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级吸收一个波长为 980 nm 光子或 Yb<sup>3+</sup> 传递过来的相当能量布居。

其中<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级的布居是通过<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级的无辐射弛豫完成的。这两个过程都需要多声子弛豫过程的参与,受样品表面高能有机振动基团的影响较大。经过退火处理后,NaYF<sub>4</sub>: 10% Yb<sup>3+</sup>, 1% Er<sup>3+</sup> 纳米粒子表面的有机基团数量减少,从而降低了样品发光过程中的由高能有机振动基团引

起的多声子弛豫的影响,引起  $\text{Er}^{3+}$  红光能级布居数量的相对减少,使样品上转换绿光发射强度相对增强。

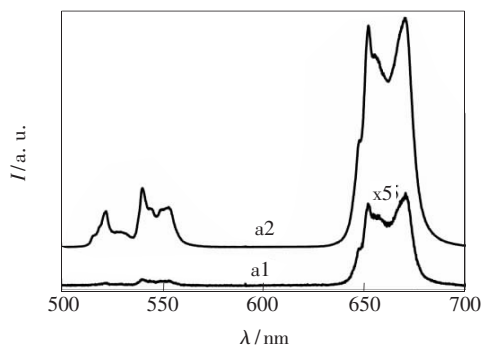


图 4  $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  纳米粒子退火处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的上转换发射光谱图。

Fig. 4 The upconversion luminescence spectra of  $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  nanoparticles before (a1) and after (a2) annealing treatment.

为了进一步证明结论的正确性,我们还对退火前后的两个样品进行了荧光寿命的测试。图 5 给出了退火前后  $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  纳米粒子的荧光衰减曲线。图 5 (a) 和 (b) 分别对应两个样品的绿光和红光发射的衰减曲线。样品的荧光寿命  $\tau$  可以通过公式 (1) 进行拟合<sup>[23]</sup>:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t\phi(t) dt}{\int_0^{\infty} \phi(t) dt}, \quad (1)$$

式中  $\phi(t)$  为  $t$  时刻的荧光强度。通过上述公式可得退火前后样品的绿光的寿命分别为  $69 \mu\text{s}$  和  $171 \mu\text{s}$ , 红光的寿命分别为  $89 \mu\text{s}$  和  $295 \mu\text{s}$ 。退火后的样品 a2 的红绿光的荧光寿命与退火前样品 a1 相比都有显著的增加,说明退火后样品 a2 在上转换发射过程中无辐射弛豫过程显著降低。这主要是由于退火后样品 a2 结晶质量的改善,样品内部能够引起荧光猝灭的缺陷浓度降低,处于激发态的  $\text{Er}^{3+}$  离子更多的以辐射发光的形式退激发,结果造成样品荧光寿命的显著增加。这个结论和退火后样品的发射强度增加的结果一致。

## 参 考 文 献:

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(1): 139-173.
- [2] Sun C J, Xu Z H, Hu B, et al. Application of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  upconversion fluorescence nanocrystals for solution-processed near infrared photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(19): 191113-1-3.

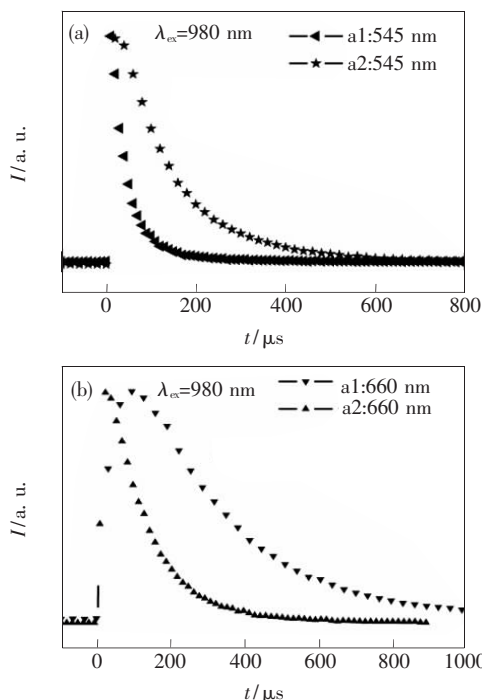


图 5  $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  纳米粒子退火处理前 (a1) 和处理后 (a2) 的绿光 (a) 和红光 (b) 发射衰减曲线图。

Fig. 5 The decay times of green (a) and red (b) upconversion emission of  $\text{NaYF}_4:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  nanoparticles before (a1) and after (a2) annealing treatment.

## 4 结 论

以柠檬酸三钠为整合剂,采用共沉淀和水热结合的方法成功制备出尺寸分布在  $40 \text{ nm}$  左右的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米粒子,并对其进行了退火处理。与退火前相比,退火后样品的上转换发光强度有了很大的提高,样品的红绿光强比值也发生了明显的变化。退火后样品的红绿光发射的荧光寿命也有了很大的提高。实验结果表明:对利用水热法合成的发光上转换纳米晶进行氮气保护下的退火处理,可有效地改善纳米晶的结晶质量和有机配体分子振动对样品上转换发光效率的影响。该结果可为有效提高氟化物上转换发光纳米粒子的发光强度和生物应用提供有益的参考。

- [ 3 ] Wang F , Liu X G . Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.* , 2009 , **38**( 4 ) : 976-989.
- [ 4 ] Zhan Q Q , Qian J , Liang H J , *et al.* Using 915 nm laser excited Tm<sup>3+</sup> /Er<sup>3+</sup> /Ho<sup>3+</sup> -doped NaYbF<sub>4</sub> upconversion nanoparticles for in vitro and deeper in vivo bioimaging without overheating irradiation [J]. *ACS Nano.* , 2011 , **5**( 5 ) : 3744-3757.
- [ 5 ] Suyver J F , Grimm J , van Veen M K , *et al.* Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup> , Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup> [J]. *J. Lumin.* , 2006 , **117**( 1 ) : 1-12.
- [ 6 ] Wang F , Banerjee D , Liu Y S , *et al.* Upconversion nanoparticles in biological labeling , imaging , and therapy [J]. *Analyt.* , 2010 , **135**( 8 ) : 1839-1854.
- [ 7 ] Zhao Junwei , Kong Xiangui . AEP-assisted hydrothermal synthesis and upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup> , Er<sup>3+</sup> nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2011 , **32**( 7 ) : 675-679 ( in Chinese ) .
- [ 8 ] Zou Shaoyu , Xiao Quanlan , Deng Xiaoling , *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ho<sup>3+</sup> , Yb<sup>3+</sup> nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2011 , **32**( 7 ) : 655-659 ( in Chinese ) .
- [ 9 ] Lin J , Li C X . Hydrothermal synthesis , formation mechanisms and luminescence properties of the rare earth fluorides nano-and micro-materials [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2011 , **32**( 6 ) : 519-534 ( in Chinese ) .
- [ 10 ] Wang Y , Tu L P , Zhao J W , *et al.* Upconversion luminescence of β-NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup> , Er<sup>3+</sup> @ β-NaYF<sub>4</sub> core/shell nanoparticles: Excitation power density and surface dependence [J]. *J. Phys. Chem. C* , 2009 , **113**( 17 ) : 7164-7169.
- [ 11 ] Wang X , Shan G Y , Chao K F , *et al.* Effects of Er<sup>3+</sup> concentration on UV/blue upconverted luminescence and a three-photon process in the cubic nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> [J]. *Mater. Chem. Phys.* , 2006 , **99**( 2-3 ) : 370-374.
- [ 12 ] Wang X , Kong X G , Shan G Y , *et al.* Luminescence spectroscopy and visible upconversion properties of Er<sup>3+</sup> in ZnO nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B* , 2004 , **108**( 48 ) : 18408-18413.
- [ 13 ] Zhang S Y , Bi X Z . *Spectrum Theory of Rare Earth* [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press , 1991: 31( in Chinese ) .
- [ 14 ] Wei Y , Lu F Q , Zhang X R , *et al.* Synthesis and characterization of efficient near-infrared upconversion Yb and Tm co-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystal reporter [J]. *J. Alloy. Compd.* , 2007 , **427**( 1-2 ) : 333-340.
- [ 15 ] Zhang X M , Zhang J H , Ren X G , *et al.* The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> nanoparticles prepared by a coprecipitation technique [J]. *J. Solid. State. Chem.* , 2008 , **181**( 3 ) : 393-398.
- [ 16 ] Lin-Vien D , Colthup N B , Fateley W G , *et al.* *The Handbook of IR and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* [M]. New York: Academic Press , 1991: 45-59.
- [ 17 ] Socrates G . *Infrared Characteristic Group Frequencies* [M]. Chichester , UK: Wiley , 2001: 50-81.
- [ 18 ] B. Stuart . *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [M]. Chichester , UK: Wiley , 2004: 57-58.
- [ 19 ] Zhao J W , Sun Y J , Kong X G , *et al.* Controlled synthesis , formation mechanism and great enhancement of red upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup> , Er<sup>3+</sup> nanocrystals/sub-microplates at low doping level [J]. *J. Phys. Chem. B* , 2008 , **112**( 49 ) : 15666-15672.
- [ 20 ] Sun Y J , Liu H J , Wang X , *et al.* Optical spectroscopy and visible upconversion studies of YVO<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> nanocrystals synthesized by a hydrothermal Process [J]. *Chem. Mater.* , 2006 , **18**( 11 ) : 2726-2732.
- [ 21 ] Yu L X , Song H W , Liu Z X , *et al.* Electronic transition and energy transfer processes in LaPO<sub>4</sub> - Ce<sup>3+</sup> /Tb<sup>3+</sup> nanowires [J]. *J. Phys. Chem. B* , 2005 , **109**( 23 ) : 11450-11455.
- [ 22 ] Tian L J , Sun Y J , Yu Y , *et al.* Surface effect of nano-phosphors studied by time-resolved spectroscopy of Ce<sup>3+</sup> [J]. *Chem. Phys. Lett.* , 2008 , **452**( 1-3 ) : 188-192.
- [ 23 ] Vetrone F , Boyer J C , Capobianco J A , *et al.* Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> [J]. *Chem. Mater.* , 2003 , **15**( 14 ) : 2737-2743.

## Effect of High Temperature Annealing in Nitrogen on Upconversion Luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles

ZHAO Jun-wei<sup>1,2</sup>, SHAN Han<sup>3</sup>, JIA Tie-kun<sup>2</sup>, FAN Yi<sup>4</sup>, KONG Xiang-gui<sup>1</sup>

1. Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215163, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
3. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;
4. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract:**  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles with the size about 40 nm were successfully prepared by the combination of coprecipitation and hydrothermal methods using trisodium citrate as chelator. The obtained sample was divided into two parts, one of them was annealed in nitrogen at 300 °C for 2 h. The crystal structure of the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles before and after annealing treatment are in cubic phase, the size of which is about 40 nm. Under the excitation of 980 nm laser, the total upconversion luminescence intensity and the relative green emission intensity of the sample after annealing is much stronger than that of the sample without annealing treatment. It is found that high temperature annealing improved the crystallization of the sample and reduced the concentration of the organic molecules on the surface of the nanoparticles, resulting in a great improve of the upconversion luminescence property.

**Key words:** nanocrystals; upconversion; rare earth; annealing

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 7855H

**Document code:** A

**DOI:** 10.3788/fgxb20113212.1227