复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0402-06

$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合纳米粒子的制备与发光性质

栾 丹，刘桂霞*，王进贤，董相廷，于文生
（长春理工大学 应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室，长春 130022）

摘 要： 采用简单的液相法在室温下制备了均匀球形的 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 核-壳结构纳米复合发光粒子，并对其结构和性能进行了表征。测试结果表明：$Ag-SiO_2$ 表面包覆上了结晶良好的六方晶系的 $CeF_3:Tb^{3+}$。$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米复合粒子为球形，尺寸约为 45～60 nm，该纳米复合粒子与 $CeF_3:Tb^{3+}$ 一样具有良好的特征绿光发射，均以 544 nm 附近的 Tb^{3+} 的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 跃迁为最强发射峰，内核贵金属 Ag 纳米粒子对 $CeF_3:Tb^{3+}$ 发光起到了一定的猝灭作用。$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合材料在生物检测、疾病治疗方面具有潜在的应用。

关键词： Ag；$CeF_3:Tb^{3+}$；核-壳结构；纳米粒子；荧光性
中图分类号： TB332；O611.4；O614.23 **文献标志码：** A

Preparation and luminescent properties of $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composite nanoparticles

LUAN Dan, LIU Guixia*, WANG Jinxian, DONG Xiangting, YU Wensheng
(Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China)

Abstract: Core-shell structure $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composite luminescent nanoparticles are fabricated via a simple liquid method at room temperature, the structure and properties are characterized. The results show that orthogonal phase $CeF_3:Tb^{3+}$ nanocrystals are coated on the surface of $Ag-SiO_2$. The obtained $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composites have spherical morphology, the size is about 45-60 nm, and the surface is tough. Their photoluminescence properties show to be the same as those of the pure $CeF_3:Tb^{3+}$, and the strong emission peak is near 544 nm which is corresponding to $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ transition of Tb^{3+}, Ag core quenches the luminescence of $CeF_3:Tb^{3+}$. This functional $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composites would be potentially applied in biology detection and disease therapy fields.

Keywords: Ag; $CeF_3:Tb^{3+}$; Core-shell structure; Nanoparticles; Luminescent property

以金、银为代表的贵金属核-壳型复合纳米粒子因其独特的等离子体共振效应[1]以及表面增强拉曼散射效应[2]等特性而备受关注。核-壳型复合纳米材料最大的优点就是除了能较好的发挥核与壳本身各自的优势外，还有可能引发出许多新的特性[3-4]。核-壳型复合纳米发光材料是发光材料用来降低表面缺陷，提高发光性能的有效途径之一。稀土发光材料由于具有吸收特性强，发光光谱宽、物理性能稳定且荧光寿命长等优势，成为目前发光材料领域中研究热点[5-7]。稀土氟化物毒性较低、能级寿命长、化学稳定性较高，成为发光材料的优质基质材料[8]。

将贵金属与稀土发光材料相结合所制备出核-壳结构复合纳米材料在生物分离，医学成像，生化检验与检测等领域均有着广泛的应用前景[9-12]。如 Min 等[13]通过两步涂层工艺和煅烧过程制备出以贵金属纳米粒子为核，以 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 为壳的 $Au-Y_2O_3:Eu^{3+}$ 核-壳纳米粒子，并对其光学性能进行了探讨。Ray 等[14]合成了 $Ag-SiO_2-Eu:Lu_2O_3$ 复合材料，研究了 Ag 对 $Eu:Lu_2O_3$ 发光性能的影响。崔天峰等[15]利用化学法制备 $Au-SiO_2-LaF_3:Eu$ 核-壳结构复合纳米材料，研究核尺寸、SiO_2 层

收到初稿日期： 2013-04-22；**收到修改稿日期：** 2013-09-11；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:54
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/111801.TB.20131125.1254.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(51072026，50972020)；吉林省科技发展计划重点科技攻关项目(20130206002GX)
通讯作者： 刘桂霞，博士，教授，博士生导师，研究方向为稀土纳米发光材料。 E-mail:liuguixia22@163.com

厚度对贵金属表面等离子体共振吸收和稀土氟化物发光性能的影响。冯玮等[16]用化学法制备了 Au－SiO_2－LaF_3：Ce，Tb 核-壳结构纳米材料，研究了发光共振能量转移与给体－受体间的距离对产物的发光性能的影响。Feng 等[17]利用溶剂蒸发法制备了 Ag－$NaYF_4$：Yb，Er 复合材料，发现 Ag 纳米线能够增强 $NaYF_4$：Yb，Er 纳米晶的上转换发光。Liu 等[18]通过两步法以柠檬酸钠为表面活性剂，制备了 Au－β－$NaYF_4$：Yb，Tm 复合纳米粒子，且 Au 修饰后上转换发光明显增强。

本文作者采用简单的液相法在室温下合成了核壳结构的 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光材料，并对其性能进行了表征，通过对 SiO_2 厚度的控制，探究了 Ag 纳米颗粒对稀土氟化物的发光性能的影响。

1　实验材料及方法

1.1　试剂与仪器

$AgNO_3$（纯度：≥99.8%，国药集团化学试剂有限公司），$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$（≥99.9%，国药集团化学试剂有限公司），Tb_4O_7（≥99.9%，上海跃龙有色金属有限公司），乙二醇（纯度：≥99.7%，天津市富宇精细化工有限公司），聚乙烯吡咯烷酮（K30）（PVP，天津市博迪化工有限公司），正硅酸乙酯（TEOS，纯度≥28.0%，北京化工厂），NH_4OH（纯度：25%～28%，北京化工厂），异丙醇（纯度：≥99.7%，天津市天泰精细化学品有限公司），丙酮（≥99.0%，北京化工厂），HNO_3（纯度：65%～68%，北京化工厂），C_2H_5OH（≥99.7%，北京化工厂），NH_4F（96.0%，天津市光复精细化工研究所）。

采用德国 Bruker D&FOCUS 多晶粉末 X-射线衍射（XRD）仪进行物相分析，其 X-射线源为 $CuK_{\alpha 1}$，$\lambda = 0.154\ 056$ nm，起始角度为 10°～80°，步长为 10 (°)/min，扫描速率为 0.1 (°)/s。采用日本 JEOL 公司生产的 JEM－2010 型透射电镜观察产物的形貌及尺寸；德国 Bruker Optics 公司 BRUKEU Vertex 70 红外光谱仪进行样品的 FTIR 分析，扫描范围为 400～4 000 cm^{-1}。采用日本 HITACHI 公司的 F－7000 型荧光光谱仪对样品进行荧光性能测试，范围为 200～800 nm，扫描速率为 1 200 nm/min，步长为 0.2 nm，采用 Xe 灯做激发源。

1.2　实验过程

乙二醇法制备 Ag 纳米粒子[19]：取 0.2 g 的 $AgNO_3$ 和 5 g 的 PVP 溶解于 80 mL 的乙二醇中，混合物以 10 ℃/min 的速度加热到 130 ℃，恒温 1 h。之后加入丙酮进行离心（8 000 r/min，5 min）分离，沉淀物保存在无水乙醇中，以备后用。

采用改良后的 StÖber 方法制备 Ag－SiO_2 复合物[20]：将制备出的单质 Ag 溶于异丙醇中，于 40 ℃超声 30 min，然后加入一定量的氨水和蒸馏水，50 ℃下温度稳定后，快速加入 0.2 mL（对比实验时分别加入 0.3、0.4 mL）的 TEOS，此温度下恒温 4 h，将反应后的溶胶进行离心（转速为 8 000 r/min，时间为 10 min）分离，用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次，室温下干燥即可。

利用液相法制备 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}纳米复合发光粒子：先配制 0.2 mol/L 的 $Tb(NO_3)_3$ 溶液和 $Ce(NO_3)_3$ 溶液，以及 0.6 mol/L 的 NH_4F 溶液，以备后续实验使用。其中稀土 $Tb(NO_3)_3$ 溶液是由 Tb_4O_7 经过 HNO_3 溶解、蒸发，冷却制得晶体后，定容配制而成。将 0.1 g 制备好的 Ag－SiO_2 纳米复合粒子分散于 1.2 mL 的 $Tb(NO_3)_3$ 溶液，3.6 mL 的 $Ce(NO_3)_3$ 溶液和 32 mL 的去离子水的混合液中，在 75 ℃下边搅拌边滴入 10 mL 的 NH_4F 溶液，搅拌 2 h 后得棕灰色沉淀，离心分离（8 000 r/min，5 min），用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次，于 60 ℃下真空干燥，研磨得棕灰色粉末样品。制备过程如图 1 所示。

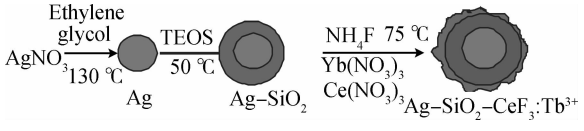

图 1　Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}的制备过程示意图

Fig. 1　Scheme of synthesis procedure for Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}

2　结果与讨论

2.1　样品的物相分析

图 2 为 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}纳米复合发光粒子的 XRD 谱图。所有衍射峰的位置和相对强度与标准卡片 Ag（PDF＃87－0597）及 CeF_3（PDF＃08－0045）标准谱基本吻合，表明所合成的样品中含有立方晶系的 Ag 和六方晶系的 CeF_3。谱图中尖而强的衍射峰进一步表明该样品具有良好的结晶性。其中立方晶系 Ag 的晶胞参数为 $a = b = c =$ 0.408 62 nm，六方晶系 CeF_3 的晶胞参数为 $a = b =$

0.711 2 nm，c =0.727 9 nm。Ag 衍射峰强度相对较弱，可能是由于单质 Ag 纳米粒子的表面沉积一层结晶良好的 $CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米粒子所致。

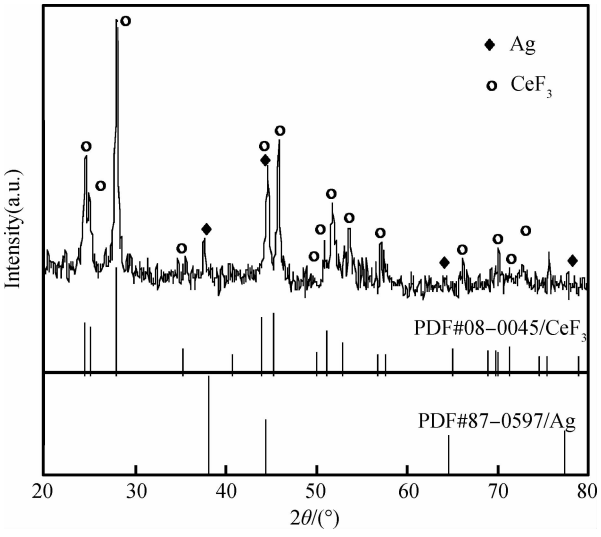

图 2　Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$

2.2　样品的红外吸收光谱(FTIR)分析

图 3 为 Ag－SiO_2、Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 和 $CeF_3:Tb^{3+}$ 复合纳米发光粒子的红外光谱图。由 Ag－SiO_2 谱线可见，3 424 cm^{-1} 和 1 628 cm^{-1} 附近有－OH和 H_2O 的振动峰，与其表面吸附水有关；1 106 cm^{-1}，781 cm^{-1} 附近有 Si－O－Si 的反对称与对称伸缩振动峰；948 cm^{-1} 附近是 Si－OH 的对称伸缩振动峰所致，说明 SiO_2 层的表面有大量的－OH 和 H_2O 的存在，它们的存在有助于与贵金属离子发生键合作用。在 Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 的谱图中，3 467 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 处的－OH 和 H_2O 的振动峰，是样品吸收水分所致，1 389 cm^{-1} 处的吸收峰，可能是表面吸附 CO_2 所致。1 110 cm^{-1} 附近 Si－O－Si 的反对称伸缩振动峰与 Ag－SiO_2 谱线相比，出现了部分位移并且强度明显减弱，认为 SiO_2 表面有 $CeF_3:Tb^{3+}$ 的包覆，并且二者以化学键相结合。在 $CeF_3:Tb^{3+}$ 谱线中，3 438 cm^{-1} 的吸收峰为样品吸收水分所致，除此之外，并无明显的吸收峰，这与氟化物在中红外区没有吸收峰相一致[21-22]。

2.3　Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 复合发光粒子的形貌分析

图 4 为 Ag、Ag－SiO_2 和 Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米复合发光粒子的TEM照片。由图4可见，所制备的 Ag 核粒子为均匀的球形，尺寸约为 10～20 nm。Ag－SiO_2 纳米粒子具有明显的核-壳球形结构，尺寸在 30～40 nm 之间，SiO_2 层厚度约为 10 nm，表面光滑。包覆了 $CeF_3:Tb^{3+}$ 后的 Ag－

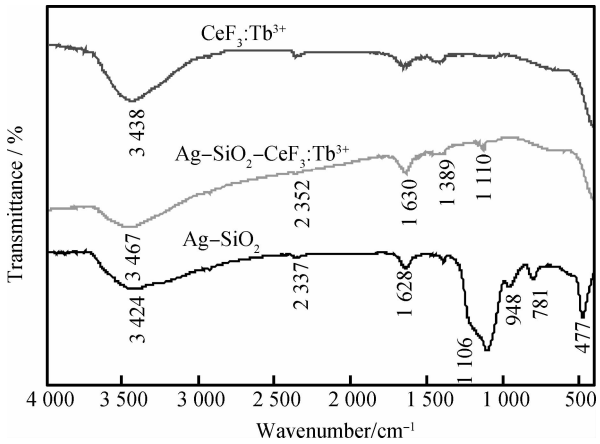

图 3　Ag－SiO_2，Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 及 $CeF_3:Tb^{3+}$ 样品的红外吸收光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of Ag－SiO_2，Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ and $CeF_3:Tb^{3+}$ samples

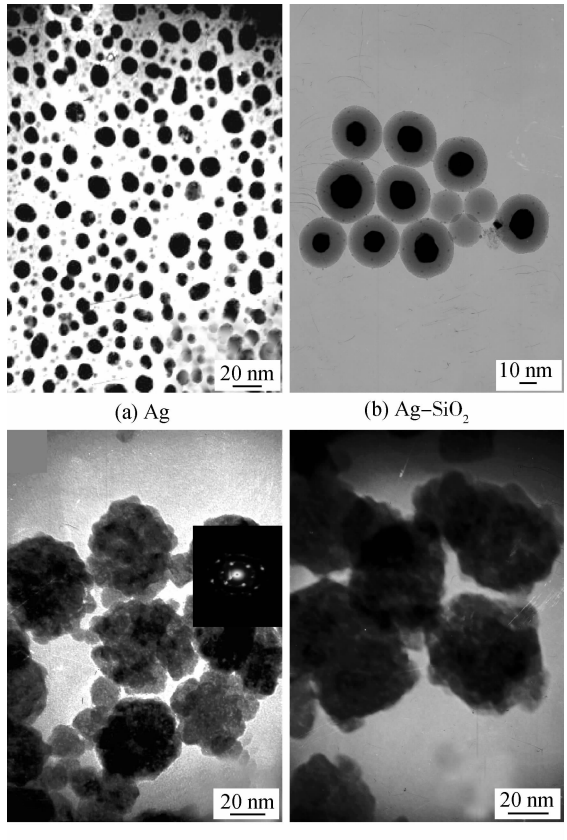

图 4　Ag、Ag－SiO_2 和 Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$ 样品的 TEM 照片

Fig. 4　TEM images of the samples Ag，Ag－SiO_2 and Ag－SiO_2－$CeF_3:Tb^{3+}$

SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光粒子仍为球形结构，表面有小颗粒的团聚，包覆后的粒子粒径有所增大，尺寸约为 45～60 nm，表面粗糙，SiO_2 层的界限不明显，认为 CeF_3：Tb^{3+} 以纳米粒子形式包覆在了 SiO_2 层的表面或者进入了 SiO_2 层中，形成了 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 核-壳结构复合纳米发光粒子。由图 4(c)内部的电子衍射照片可见清晰的衍射环和衍射斑点，表明 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 复合纳米发光粒子属于多晶结构。

2.4　样品的荧光性能分析

图 5 为 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 复合纳米发光粒子的激发光谱和发射光谱图。由激发光谱图可见，监测波长为 544 nm，在谱图中可以看出在 200～300 nm 范围内有宽而强的谱带，中心波长位置大概在 257 nm 左右，与纯 CeF_3：Tb^{3+} 的中心波长相比，位置有所蓝移，可能是核-壳结构形成后中心所引入的单质 Ag 影响了 Tb^{3+} 的跃迁。长波段有尖峰吸收，是 Tb^{3+} 的 4f→5d 电子从基态向不同激发态的跃迁，分别归属 341 nm($^7F_6$→$^5D_2$)，353 nm($^7F_6$→$^5G_2$，$^5G_4$)，379 nm($^7F_6$→$^5D_3$)[23]。同时观察到核-壳结构样品的激发峰强度比纯的 CeF_3：Tb^{3+} 有所减弱，随着 TEOS 量的增加，也就是随着 SiO_2 包覆层厚度的增加，激发峰进一步减弱。

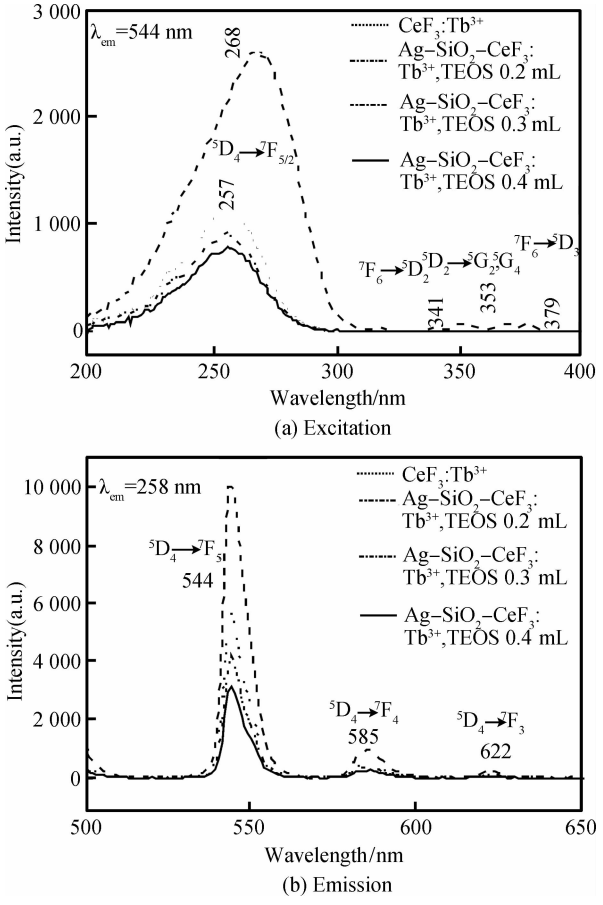

图 5　CeF_3：Tb^{3+} 和不同 TEOS 量的 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 样品的激发光谱和发射光谱图

Fig. 5　Excitation and emission spectra of CeF_3：Tb^{3+} and Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} samples with different amount of TEOS

在 258 nm 激发下的发射光谱如图 5(b)所示，在 500～625 nm 间有 3 个强又尖锐的发射峰，是 Tb^{3+} 的 4f 电子由不同激发态跃迁回基态所致。在 544 nm 处的最强峰对应的是$^5D_4$→$^7F_5$ 的跃迁，认为是磁偶极跃迁和电偶极跃迁双重诱导所致，且该处峰值强度最大，由于$^5D_3$ 与$^5D_4$、$^7F_0$ 与$^7F_6$ 两者之间的能量差极其接近，易导致两个 Tb^{3+} 的$^5D_3$ 与$^7F_6$ 之间发生能量转移现象[24]。同时 585，622 nm 处的发射峰分别来自于$^5D_4$→$^7F_4$，$^5D_4$→$^7F_3$ 跃迁，均为 Tb^{3+} 的特征发射峰。这些结果均与纯 CeF_3：Tb^{3+} 纳米粒子的发射峰的峰位极为相似。

可见，单质 Ag 纳米粒子的存在并没有影响到所制备的复合纳米发光粒子的发光位置的变化。但是复合后的产物的发射峰强度比纯 CeF_3：Tb^{3+} 纳米粒子发射峰强度有所减弱，可见贵金属 Ag 的引入对稀土 CeF_3：Tb^{3+} 的发光起到了一定程度的猝灭作用，且随着 SiO_2 层厚度的增大(SiO_2 层厚度通过改 TEOS 的量来调节)，其发射峰强度减弱越明显。可能是 SiO_2 包覆层越厚，发光中心越少，从而发光减弱。

2.5　荧光寿命分析

图 6 为室温下 Tb^{3+} 的$^5D_4$→$^7F_5$(544 nm)的荧光寿命衰减曲线图，激发波长为 258 nm。图 6 根据单指数衰减拟合的计算公式为 $I(t)=I_0\exp(-t/\tau)$(其中，$I(t)$ 为时间 t 时的荧光强度；I_0 为激发时最大荧光强度，即时间为 0 时的荧光强度)能够得到，CeF_3：Tb^{3+} 纳米粒子的荧光寿命 $\tau=6.404\ 7$ ms，Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 复合纳米发光粒子的荧光寿命 $\tau=6.468\ 9$ ms。可能是因为纯氟化物纳米发光材料本身存在较多缺陷，在形成核-壳结构产物后，粒子尺寸变大，粒子间的距离增大，表面缺陷减少，从而减少了猝灭中心，减少了非辐射跃迁的几率，因此荧光寿命增加。

3　结　论

(1) 采用简单的液相法制备了球形的 Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} 核-壳结构复合纳米发光粒子。

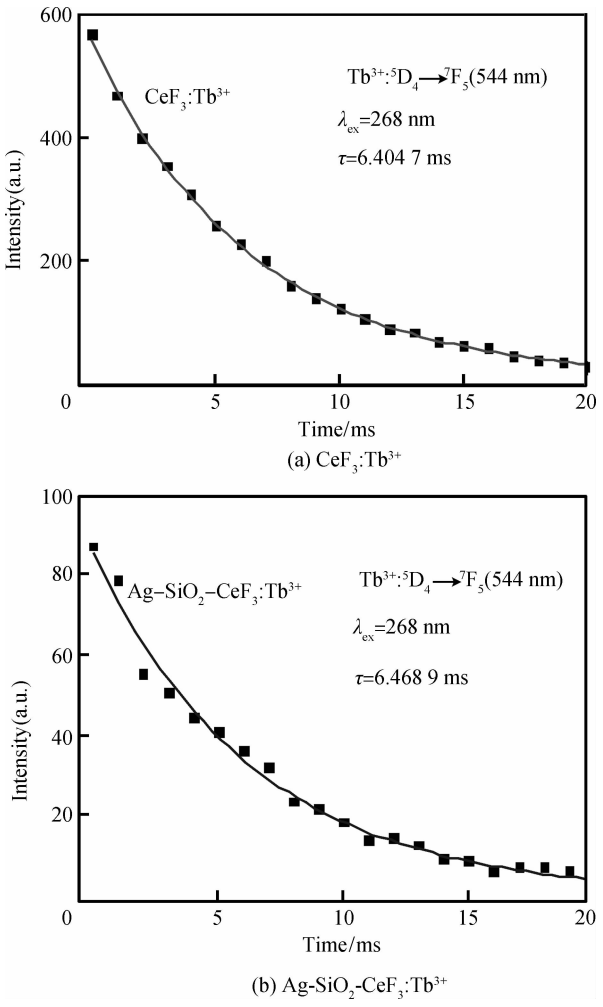

图 6　$CeF_3:Tb^{3+}$ 和 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 的荧光寿命曲线

Fig. 6　Fluorescent lifetime curves of $CeF_3:Tb^{3+}$ and $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$

(2) XRD 分析表明，球形 Ag 纳米粒子表面包裹上了无定型的 SiO_2 层和结晶良好的六方晶系的 $CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米粒子。

(3) SEM 照片表明，核-壳结构复合纳米发光粒子的尺寸约为 45～60 nm。

(4) 荧光光谱表明：该复合粒子具有良好的发光性能，以 544 nm 附近的 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 跃迁峰为最强发射峰，复合结构的发光强度有所减弱，但其荧光寿命比包覆前有所增加，Ag 核对外层发光材料起到了猝灭作用。

参考文献：

[1] Hong X, Wang D S, Li Y D. Linked gold nanowires and their SPR/SERS properties [J]. Chemical Communication, 2011, 47(35): 9909-9911.

[2] Li T, Li Q, Xu Y, et al. Three-dimensional orientation sensors by defocused imaging of gold nanorods through an ordinary wide-field microscope [J]. ACS Nano, 2012, 6 (2): 1268-1277.

[3] 陈映杉，冯旺军，李翠环，等. 核壳结构 $SrFe_{12}O_{19}NiFe_2O_4$ 复合纳米粉体的吸波性能[J]. 复合材料学报，2012，29 (1)：111-116.
Chen Yingshan, Feng Wangjun, Li Cuihuan, et al. Absorbing properties investigation of $SrFe_{12}O_{19}NiFe_2O_4$ composite nanopowders with core - shell structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 111-116.

[4] Yan J M, Zhang X B, Akita T, et al. One-step seeding growth of magnetically recyclable Au@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132(15): 5326-5327.

[5] Wan J Q, Li H, Chen K Z. Synthesis and characterization of Fe_3O_4@ZnO core - shell structured nanoparticles materials [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 30-32.

[6] 刘桂霞，苏瑞相，王进贤，等. 棒状 $LaF_3:Eu^{3+}$ 纳米晶的制备与发光性能研究 [J]. 高等学校化学学报，2008，29(3)：461-464.
Liu Guixia, Su Ruixiang, Wang Jinxain, et al. Preparation and luminescence properties of rod－like $LaF_3:Eu^{3+}$ nanocrystals [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(3): 461-464.

[7] Ma W B, Shi Z P, Wang R. Luminescence properties of full-color single-phased phosphors for white LEDs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503(1): 118-121.

[8] Shen H X, Wang F, Fan X P, et al. Synthesis of $LaF_3:Yb^{3+}, Ln^{3+}$ nanocrystals with improved upconversion luminescence [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2007, 2 (4): 303-311.

[9] Aslan K, Wu M, Lakowicz J R, et al. Fluorescent core-shell Ag@SiO_2 nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms[J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129(6): 1524-1525.

[10] Xu W, Bai X, Xu S, et al. Remarkable fluorescence enhancement in $YVO_4:Eu^{3+}$@ Ag nano-hybrids induced by interface effect [J]. RSC Advances, 2012, 2(5): 2047-2049.

[11] Yang P P, Quan Z W, Hou Z Y, et al. A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier [J]. Biomaterials, 2009, 30(27): 4786-4795.

[12] Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. Synthesis and biofunctionalization of multifunctional magnetic Fe_3O_4@ $Y_2O_3:Eu$ nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(27): 4695-4700.

[13] Min Y L, Wan Y, Yu S H. Au@$Y_2O_3:Eu^{3+}$ rare earth oxide hollow sub-microspheres with encapsulated gold nanopar-

ticles and their optical properties [J]. Solid State Science, 2009, 11(1): 96-101.

[14] Ray G, Thandar M, Hergen E. Synthesis of silver/SiO_2/Eu: Lu_2O_3 core-shell nanoparticles and their polymer nanocomposites [J]. Powder Technology, 2011, 210(2): 157-166.

[15] 崔天峰，张　辉，杜　宁，等. Au@SiO_2@LaF_3:Eu 纳米核壳结构的制备及其发光性能[J]. 材料科学与工程学报，2008，26 (12)：861-864.
Cui Tianfeng, Zhang Hui, Du Ning, et al. Synthesis and photoluminescence of Au@SiO_2@ LaF_3:Eu nanocomposite [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26 (12): 861-864.

[16] 冯　玮，赵光耀，孙聆东，等. Au@SiO_2/ LaF_3:Ce,Tb 复合结构的发光共振能力转移[J]. 高等学校化学学报，2011，32 (3)：635-640.
Feng Wei, Zhao Guangyao, Sun Lingdong, et al. Luminescence resonance energy transfer in Au@SiO_2/ LaF_3:Ce, Tb nanostructures [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(3): 635-640.

[17] Feng W, Sun L D, Yan C H. Ag nanowires enhanced upconversion emission of $NaYF_4$:Yb, Er nanocrystals via a direct assembly method [J]. Chemical Communication, 2009, 29: 4393-4395.

[18] Liu N, Qin W P, Qin G S, et al. Highly plasmon-enhanced upconversion emissions from Au@β-$NaYF_4$:Yb,Tm hybrid nanostructures [J]. Chemical Communication, 2011, 47 (27): 7671-7673.

[19] Zhang F, Braun G B, Shi Y F, et al. Fabrication of Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er nano-structures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132(9): 2850-2851.

[20] Aiken B A R, Hsu W P, Matijevic E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of Ianthanide compounds: Ⅲ, Yttrium (Ⅲ) and mixed Yttrium(Ⅲ)/Cerium (Ⅲ) systems [J]. Journal of American Chemical Society, 1988, 71(10): 845-853.

[21] Darbandi M, Nann T. One-pot synthesis of YF_3@ silica core/shell nanoparticles [J]. Chemical Communication, 2006 (7): 776-778.

[22] Rahman P, Green M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles [J]. Nanoscale, 2009, 1(2): 214-224.

[23] Binnemans K, Van Deun R, Göreller-walrand C, et al. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphates glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 238(1-2): 11-29.

[24] Zhang H X, Kam C H, Zhou Y, et al. Deposition and photoluminescence of sol-gel derived Tb^{3+}: Zn_2SiO_4 films on SiO_2/Si [J]. Thin Solid Films, 2000, 370(1-2): 50-53.