第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190197

溶剂热法制备 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$及掺杂 Rb^+离子增强其上转换荧光

陈　静，王友法

(武汉理工大学，材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070)

摘　要：采用溶剂热法合成了 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$上转换发光纳米材料，讨论了在溶剂热阶段反应温度、反应时间对 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$物相组成、形貌及发光性能的影响。结果表明：在反应阶段，适当增加反应温度、延长反应时间，可以增强 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$的结晶度，进而提高上转换发光效率，但溶剂热阶段反应温度高于 220 ℃时，容易生成金属铋。此外，通过 Rb^+离子掺杂可进一步增强 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$的上转换发光强度。Rb^+掺杂量为 5%(摩尔分数)时，绿光和红光分别增加至原来的 1.73 和 1.5 倍。最后基于荧光强度比(I_{FIR})技术，研究了样品在 300~500 K 温度范围的 I_{FIR} 变化曲线，结果表明：$NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品在温度传感领域有潜在应用价值。

关键词：四氟铋钠；溶剂热法；上转换发光；铷离子掺杂；温度传感
中图分类号：TB321　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)01–0035–09
网络出版时间：2019–08–16



Preparation of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ Particles *via* Solvothermal Method and Enhancement of Upconversion Luminescence by Rb^+ Ion Doping

CHEN Jing, *WANG Youfa*
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ upconversion nanoparticles were synthesized by a solvothermal method. The effects of reaction temperature and time on the composition, morphology and luminescence properties of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ were investigated. The results show that increasing the reaction temperature and time in the solvothermal reaction properly enhance the crystallinity of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$, and improve the upconversion luminescence efficiency. It is easy to produce the bismuth at the temperature of > 220 ℃. In addition, the upconversion luminescence intensity of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ can be also enhanced *via* Rb^+ ion doping. The green and red emissions of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ doped with 5 mol% Rb^+ ions increase to 1.73 and 1.5 times, respectively. The temperature sensitivity of the upconversion luminescence was examined. The fluorescence intensity ratio of the samples at 300–500 K was characterized by a fluorescence intensity ratio (I_{FIR}) technique. It is indicated that the $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples could have a potential application in the field of temperature sensor.

Keywords: odium bismuth tetrafluoride; solvothermal method; upconversion luminescence; rubidium ion doping; temperature sensor

与传统荧光材料相比，上转换发光材料具有以近红外光为激发光源、荧光寿命长等优点，使其在许多领域都有潜在应用价值。利用上转换材料对近红外光的吸收，可将其应用于太阳能电池以提高对红外光的利用效率；基于某些上转换发光过程对温度的敏感性，可将其应用于温度传感领域。近几十年来，关于上转换发光材料的研究主要集中在基质材料的探索和提高上转换发光效率方面。基质材料是上转换发光材料的主体部分，基于这类材料特殊的发光机制，通常要求基质材料具有低的声子能量，

收稿日期：2019–03–29。　修订日期：2019–05–13。
基金项目：武汉市科技攻关项目(2017060201010191)；国家自然科学基金(51772233)；国家重点研究发展计划(2018YFB110550，2017YFC1103800，2016YFC1101605)项目。
第一作者：陈　静(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：王友法(1968—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–03–29.　**Revised date:** 2019–05–13.
First author: CHEN Jing (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 821160410@qq.com
Correspondent author: WANG Youfa (1968–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangyoufa@whut.edu.cn

以减少非辐射跃迁，提高上转换发光效率。与常见的氧化物、硫化物、氯化物等相比，氟化物声子能量低、稳定性较好，是最常用的上转换基质材料，尤其以 $NaREF_4$(RE=La、Lu、Y)[1−3]为代表的稀土氟化物类基质材料研究最多，但这类材料需要使用价格昂贵的稀土化合物作为原料，导致成本昂贵。

$NaBiF_4$ 和 $NaREF_4$ 有相似的结构，制备 $NaBiF_4$ 时使用的硝酸铋原料与稀土氧化物相比价格低廉，以 $NaBiF_4$ 作为上转换基质材料可以有效降低成本。由于 Bi^{3+}离子在高温下会与油胺等溶剂发生氧化还原反应生成金属铋，且硝酸铋等铋盐在遇水后会发生严重的水解反应，制备上转换纳米材料常采用的高温热分解法和水热法都不适合 $NaBiF_4$ 的制备。目前，有 3 种方法制备稀土离子掺杂的 $NaBiF_4$ 上转换发光材料，即：常温沉淀法、低温熔盐法和溶剂热法[4−6]。常温沉淀法反应时间短、操作简单，但所得到的 $NaBiF_4$ 上转换发光效率低。相比之下，低温熔盐法和溶剂热法都能得到上转换发光效率较高的 $NaBiF_4$。然而低温熔盐法需要加热到较高温度(≥210 ℃)才能得到纯的六方相 $NaBiF_4$，实验流程也比溶剂热法更为复杂。

相比半导体量子点等荧光材料，上转换发光材料最大的不足是发光效率低。杂质离子掺杂可以从内部调节上转换材料发光中心的周围晶体场环境，是提高上转换发光效率最常用的有效措施。研究表明，碱金属离子中的 Li^+[7]、K^+离子[8]都能有效促进上转换荧光强度的增加。已有报道 Rb_2MnCl_4[9]、$RbGdF_4$[10]等含有 Rb 元素的化合物作为上转换基质材料的相关研究，但 Rb^+作为杂质离子掺杂对上转换材料发光性能的影响尚未见报道。

本研究采用溶剂热法制备了一系列的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}材料，分析了溶剂热阶段的反应时间、反应温度及 Rb^+离子掺杂对样品组成、形貌以及上转换发光性能的影响。此外，研究了 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}的上转换发光对温度的敏感性，讨论了 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}在温度传感领域的潜在应用价值。

1 实验

1.1 试剂

硝酸钠($NaNO_3$，99.9%)、五水硝酸铋[$Bi(NO_3)_3·5H_2O$，99.9%]、氟化铵(NH_4F，99.9%)、无水乙醇(分析级)、乙二醇(分析级)购买自国药集团化学试剂有限公司；硝酸铷($RbNO_3$，99.9%)、五水硝酸铒[$Er(NO_3)_3·5H_2O$，99.9%]、五水硝酸镱[$Yb(NO_3)_3·5H_2O$，99.9%]购买自阿拉丁试剂有限公司。

1.2 样品制备

将 2 mmol 硝酸钠、0.78 mmol 五水硝酸铋、0.2 mmol 五水硝酸镱、0.02 mmol 五水硝酸铒溶解在 8 mL 的乙二醇溶液中得到溶液 A。将 25 mmol 氟化铵溶解在 25 mmol 的乙二醇溶液中得到溶液 B。随后将溶液 B 迅速加入到溶液 A 中，常温下剧烈搅拌反应 25 min，溶液由无色透明转变为含有 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的白色浑浊状。将该溶液转移到 50 mL 的水热反应釜中，继续反应。在研究溶剂热阶段反应温度对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品的影响时，保持该阶段反应时间为 12 h 不变，温度分别设定值为 100、150、180、200、220 ℃。在研究溶剂热阶段反应时间对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品的影响时，保持该阶段反应温度为 200 ℃不变，时间分别设定值为 3、6、9、12、24 h。待反应结束，将得到的溶液在 10 000 r/min 的转速下离心收集样品，用无水乙醇洗涤 3 次，在 60 ℃烘干 3 h 得到白色粉末样品。

掺杂 Rb^+离子时，其他试剂用量不变，Rb^+离子掺杂量为 x mmol(x=0、0.05、0.10、0.15、0.20)，五水硝酸铋用量为(0.78–x) mmol，初始反应阶段条件不变，溶剂热阶段的反应温度为 200 ℃、反应时间为 12 h。

1.3 样品表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成，根据 XRD 测试结果采用 Rietveld 精修计算样品晶胞参数。采用 CONTRAA-700 型原子吸收光谱仪测试样品中 Rb 元素的含量。称取少量样品使用无水乙醇经超声分散后得到透明的悬浮液，吸取适量悬浮液于铜网上，待铜网完全干燥后，采用 JEM-1400Plus 型透射电子显微镜观察样品形貌，并采用 JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜测试样品的高分辨像。采用实验室搭建的荧光测试系统与 Lambda 750s 型 UV-Vis-NIR 分光光度计配合使用测试样品的荧光强度、荧光寿命及温度敏感系数。为便于比较，测试样品的荧光强度时保持测试条件不变。制样时称取 10 mg 粉末状样品超声分散于 4 mL 乙二醇溶液中制备悬浮液，保证待测样品浓度一致，且在测试过程中不会沉降，随后使用功率密度为 5 W/cm^2 的 980 nm 连续激发光源进行测试。除样品温度敏感系数的测试外，其余测试均在常温下完成。

2　结果与讨论

2.1　反应温度对 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$纳米颗粒的影响

为探究溶剂热阶段反应温度对样品物相、形貌、上转换发光性能的影响，保持该阶段反应时间为 12 h，分别在 100、150、180、200 和 220 ℃条件下制备了 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒。图 1 为样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出，当温度在 100~200 ℃范围时，所有的 XRD 衍射峰都与 $NaBiF_4$ 的 PDF 标准卡片(JCPDS 41-0796)一致，且没有观察到其它杂峰，表明在该温度范围内都能得到比较纯的六方相 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒。同时发现，随着溶剂热阶段反应温度升高衍射峰峰宽变窄，峰形更加尖锐，说明在该反应阶段升高温度可以提高样品的结晶度。当温度为 220 ℃时，在 $2\theta=27°$时出现杂峰，通过软件分析证明，该衍射峰是金属铋。根据之前的报道可知，Bi^{3+}离子具有氧化性，在温度为 220 ℃时 $NaBiF_4$ 会和油胺、油酸等反应生成金属铋[11]。由此可以认为，高温下硝酸铋也会被乙二醇还原。可见在溶剂热法下，$NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$不适合在反应温度高于 220 ℃的条件下合成。

图 2 为在溶剂热阶段不同温度下合成 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的透射电子显微镜(TEM)照片。从图 2 可以看出，反应温度为 100 ℃时，$NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒呈现比较规则的球形，随着温度的升高，颗粒逐渐“解体”，出现许多不完整的球形。在 200 ℃以上时，$NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒不再是规则的球形。在更高的放大倍数下观察单个颗粒，可以发现这些颗粒由许多几到几十纳米的小颗粒团聚而成(如图 2d 插图所示)，属于二次颗粒。由于反应中使用的乙二醇黏度较大，溶液中的离子扩散速度慢，导致晶粒生长速度缓慢，这些难以长大的小尺寸晶粒由于比表面积大，表面能过高，很容易聚集在一起形成二次颗粒以降低表面能。

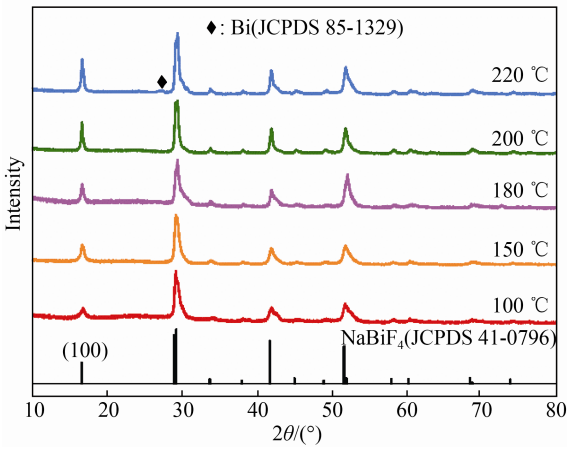


图 1　不同温度反应 12 h 制备的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ prepared at different temperatures for 12 h

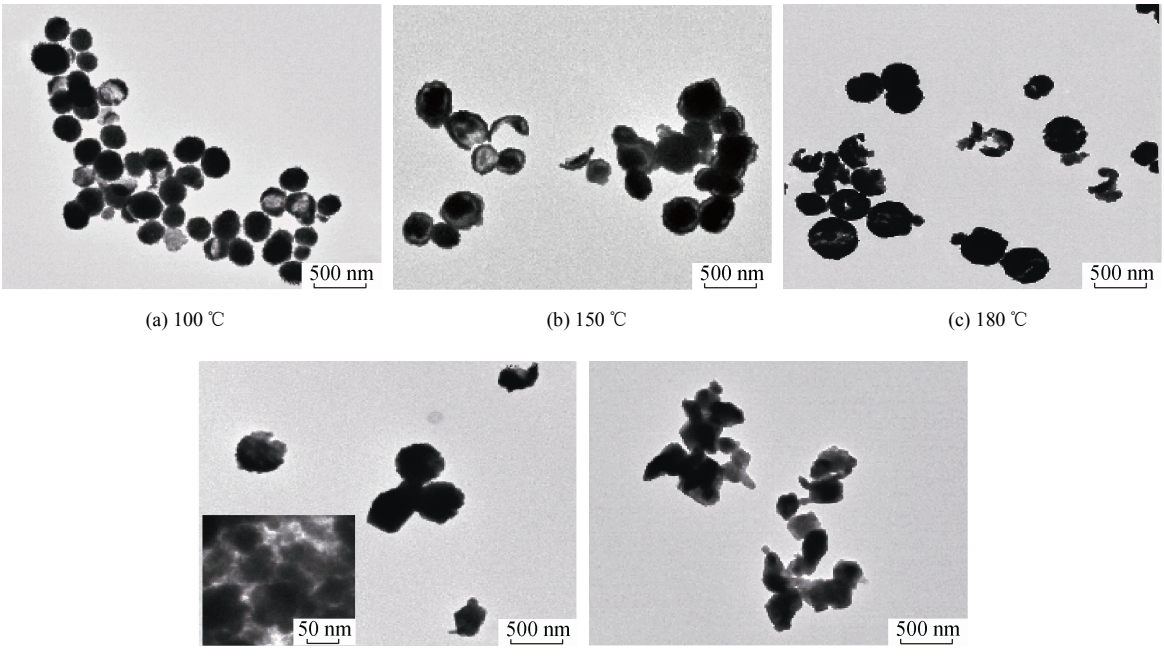


图 2　不同温度反应 12 h 制备的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的 TEM 照片

Fig. 2　TEM images of the $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples prepared at different temperatures for 12 h

为研究合成温度对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒上转换发光强度的影响，分别测试了不同温度下合成 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品在 980 nm 的近红外连续激发器激发下的上转换发光光谱，如图 3 所示，其中的插图为样品上转换发光积分强度的变化趋势图。从图 3 可以看出，样品的基本发射峰不随温度变化而改变，主要在 545、553 nm 处发射绿光，677 nm 处发射红光，分别可归因于 Er^{3+}离子 $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 及 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 的跃迁。经对比，随着溶剂热阶段反应温度的升高，$NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的上转换发光强度逐渐升高，在 220 ℃时略有降低。虽然温度升高后颗粒形貌变得不规则，但高温下制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒上转换发光强度明显高于低温下制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒。这是因为在高温高压条件下得到的晶体具有更好的结晶性，内部晶体缺陷也更少的原因。而在 220 ℃时，由于小部分 Bi^{3+}离子被还原成不发光的金属铋，导致上转换发光强度略有降低。

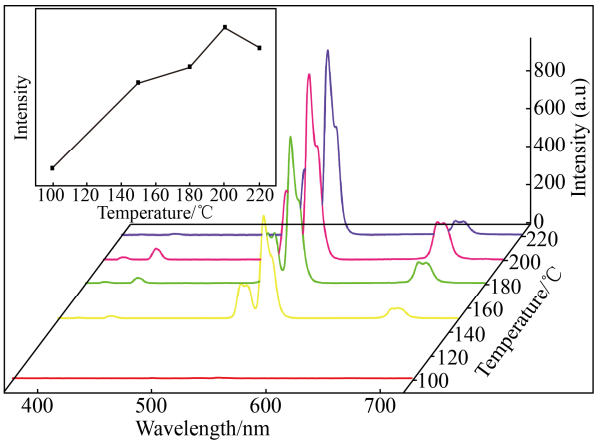


图 3 不同温度反应 12 h 制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品的上转换发光光谱

Fig.3 Upconversion luminescence spectra of the $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} samples prepared at different temperatures for 12 h

2.2 反应时间对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的影响

为了探究溶剂反应时间对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}的影响，在 200 ℃下分别制备了反应时间为 3、6、9、12 和 24 h 的样品。图 4 为样品的 XRD 谱。从图 4 可以看出，样品的衍射峰与六方相 $NaBiF_4$ 的标准 JCPDS 卡片高度一致，随反应时间增加，衍射峰变得更加尖锐，说明在溶剂热阶段除了升高反应温度外，时间的延长也可以增加 $NaBiF_4$ 的结晶性。

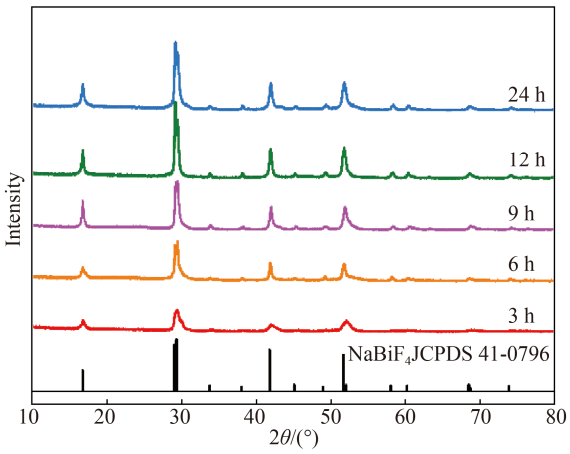


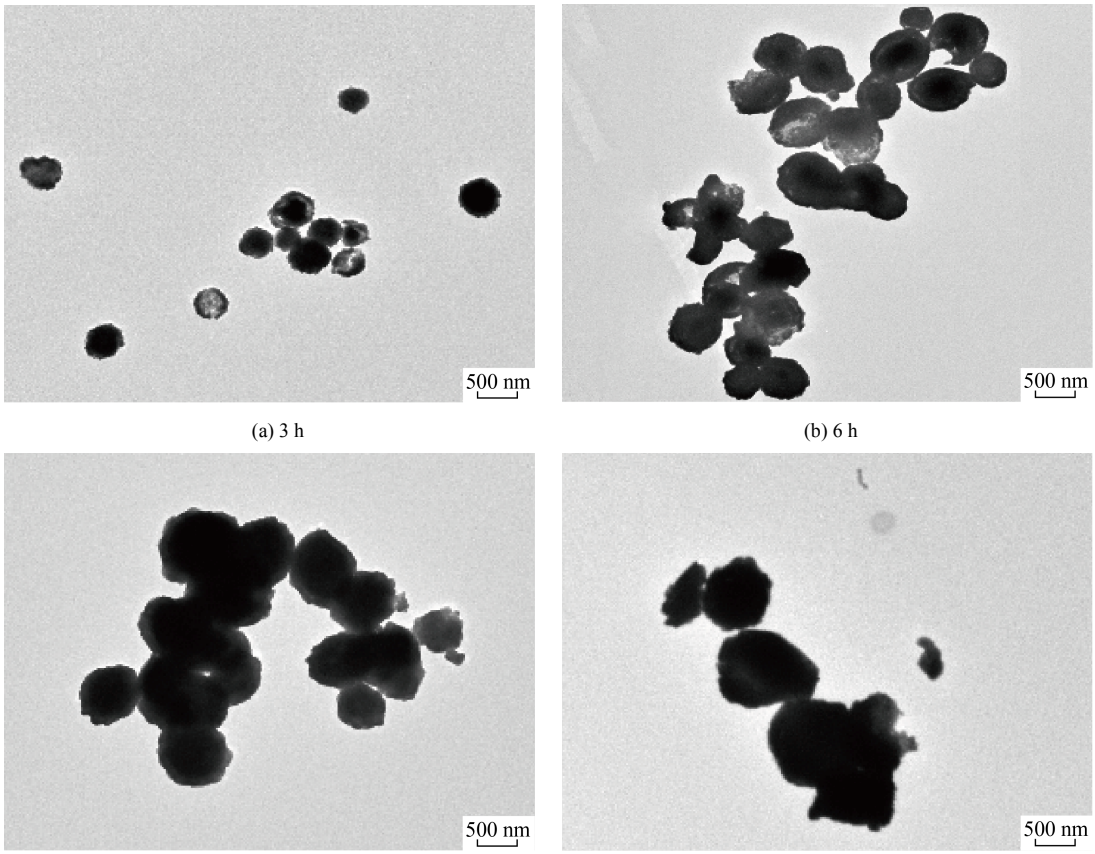
图 4 200 ℃不同反应时间制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} prepared at 200 ℃ and different reaction time

图 5 及图 2d 是在溶剂热阶段反应温度为 200 ℃时，分别反应 3、6、9、12 和 24 h 得到的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的 TEM 照片。在溶剂热阶段，反应时间仅为 3 h 时，团聚的二次颗粒呈球形，但大小不均匀，粒径偏小(约为 300 nm)的居多，延长至 9 h，团聚的二次颗粒粒径在 500 nm 左右，尺寸大小更加均匀，但有球形向不规则形状转变的趋势。反应时间更长(12、24 h)时，形貌已经变得不规则。由此可以认为，采用溶剂热法时，常温下已经形成的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒转移至反应釜之后，在高温高压条件下其溶解度增加，溶解于溶剂中，随后又重新形成晶核继续长大，但由于生长速度缓慢，晶粒尺寸过小，为降低表面能晶粒开始形成团聚体。时间足够长时，部分颗粒长大，表面能的改变导致二次颗粒形貌变得不规则。

图 6 为不同反应时间下合成 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的上转换发光光谱，插图为积分强度变化趋势。由图 6 可见，随着反应时间的延长，上转换发光强度在开始阶段剧烈增加，反应时间超过 12 h 后，增加速度趋于平缓。这里随着反应时间的延长增强 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒发光强度的原因与温度一致。延长反应时间在一定范围内可以有效提高 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}晶体的结晶性，增强上转换发光强度，在反应时间超过 12 h 后，结晶度受反应时间的影响较小，增强速度也因此变慢。

基于在溶剂热反应阶段温度、时间对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的影响，同时考虑到时间成本，在本实验条件下，制备 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品时在溶剂热阶段较佳反应温度为 200 ℃、较佳反应时间为 12 h。



(a) 3 h　(b) 6 h　(c) 9 h　(d) 24 h

图 5　200 ℃不同反应时间制备的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的 TEM 照片

Fig. 5　TEM images of the $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ prepared at 200 ℃ and different reaction time

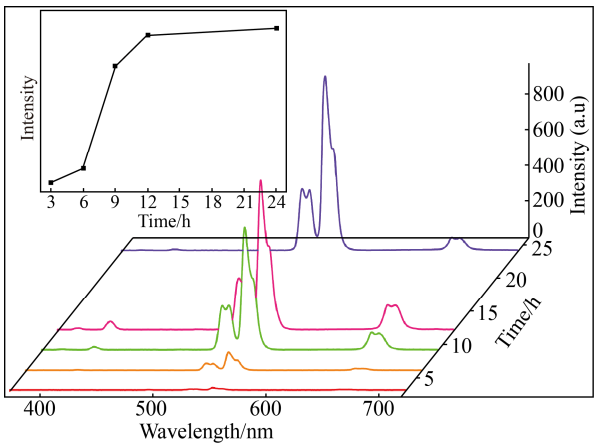


图 6　200 ℃不同时间制备的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的上转换发光光谱

Fig. 6　Upconversion luminescence spectra of $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples prepared at 200 ℃ and different reaction time

2.3　Rb^+离子掺杂对 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒的影响

图 7a 为在溶剂热阶段反应温度为 200 ℃、反应时间为 12 h 的条件下掺杂不同摩尔分数 Rb^+的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒的 XRD 谱。从图 7a 可以看出，所有衍射峰与 $NaBiF_4$ 的标准卡片(JCPDS 41-0796)一致，且没有观察到其它杂峰，说明在该浓度范围的 Rb^+离子掺杂不会有杂相生成。为了研究 Rb^+掺杂量对 $NaBiF_4$ 晶体结构的影响，将图 7a 中 2θ = 27°~32°范围的衍射峰局部放大，如图 7b 所示。从图 7b 可见，Rb^+离子掺杂后，衍射峰有轻微地向 2θ 减小的方向偏移。由 Bragg 公式($2d\sin\theta = n\lambda$)可知，衍射峰向 2θ 减小的方向偏移意味着晶面间距 d 值变大。Na^+、Bi^{3+}和 Rb^+离子的离子半径分别是 95、108 和 148 pm。Rb^+离子半径与 Na^+离子半径比较接近，从离子尺寸考虑，Rb^+离子会取代离子半径更加接近的 Na^+离子。从电价因素考虑，Rb^+离子与 Na^+离子所带电荷数相同，但无论 Rb^+离子占据 Bi^{3+}离子位置还是 Na^+离子位置，都会导致晶胞体积变大，同时晶面间距 d 值也会变大，导致衍射峰偏移。

图 7c 是经 Rietveld 精修计算得到的晶胞参数及晶胞参数随 Rb^+掺杂量增加的变化趋势。对于六方晶系的 $NaBiF_4$ 晶体其晶胞参数 $a=b\neq c$，从图 7c 可以看出，随着 Rb^+离子掺杂浓度增加，晶胞参数 a、c 逐渐增加即晶胞体积逐渐增加，与文中 X 射线衍射峰向小角度偏移的实验结果互相印证，进一步说明 Rb^+离子成功进入 $NaBiF_4$ 晶格。

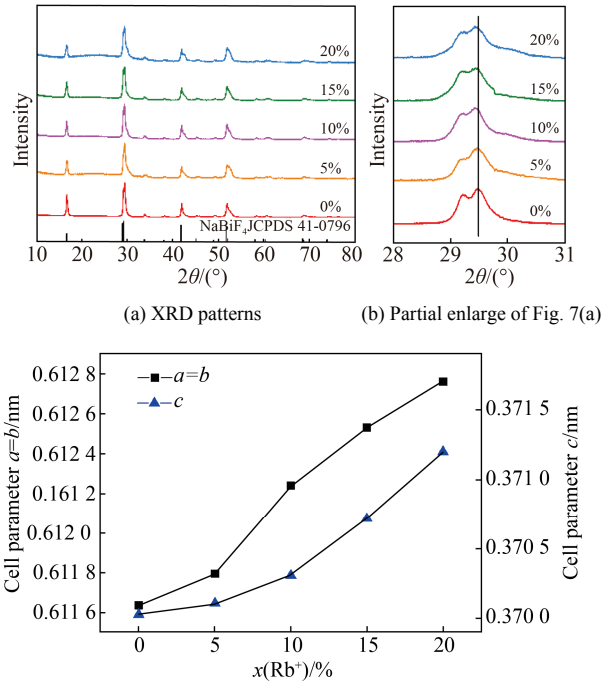


图 7　掺杂不同量 Rb^+的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}的 XRD 谱及晶胞参数随 Rb^+掺杂量的变化趋势

Fig. 7　XRD patterns of the $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} doped with different concentrations of Rb^+ ions and change of cell parameters *vs* Rb^+-doped content

为了确定 Rb^+离子的实际掺杂量，对样品进行了原子吸收光谱的测试，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，与设计的 Rb^+离子掺杂量 0%、5%、10%、15%、20%(摩尔分数)相对应的实际含量分别为 0、5.357、7.27、10、112.84 μg/g。以 Rb^+离子设计掺杂量为 5%(摩尔分数)样品的 Rb 元素实际含量为基准，则设计掺杂量为 10%、15%、20%(摩尔分数)的 Rb 元素实际含量依次是它的 1.35、1.87、2.11 倍，与理论上的 2 倍、3 倍、4 倍相差甚远。这说明有许多 Rb^+离子损失了，没有进入 $NaBiF_4$ 晶格。由于 Rb^+离子半径与 Na^+离子、Bi^{3+}离子半径相比，都大于它们各自半径的 1.3 倍，在离子尺寸相差较大的情况下，Rb^+离子需要克服很大的势垒才能进入 $NaBiF_4$ 晶格，所以只有少部分 Rb^+离子能置换 Bi^{3+}离子或 Na^+离子。

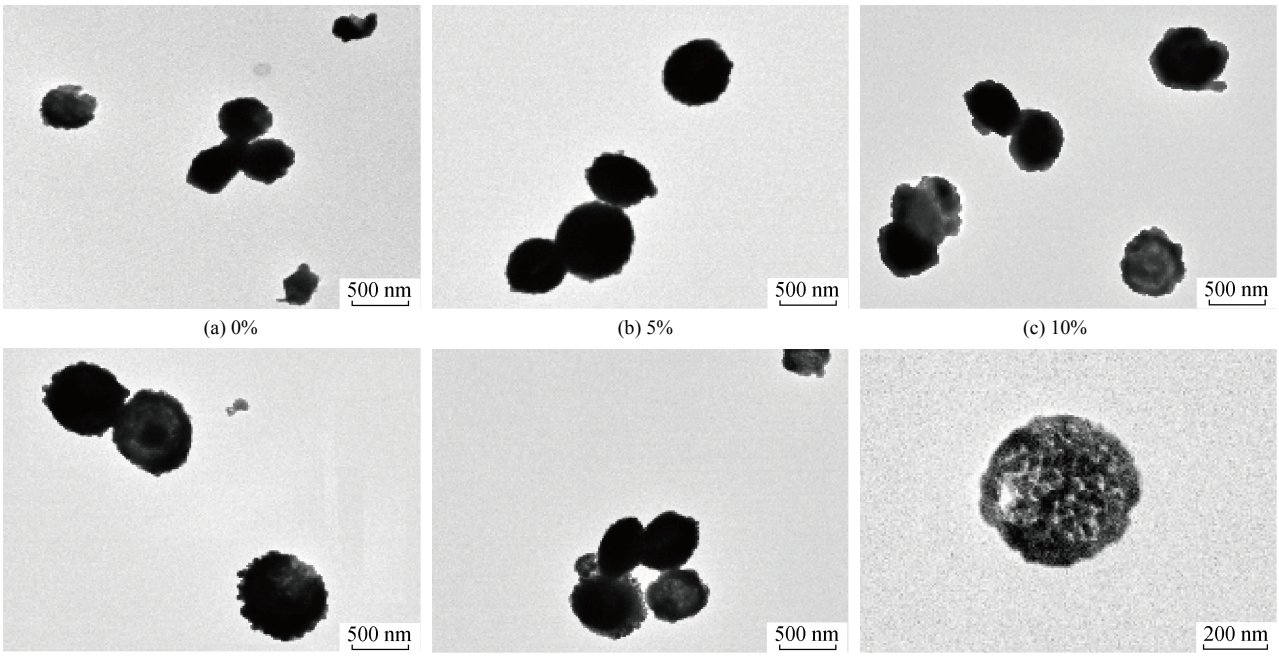
表 1　掺杂不同摩尔分数 Rb^+离子的 $NaBiF_4$:Yb，Er 的原子吸收测试结果

Table 1　Atomic absorption results of the $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} doped with different mole fractions of Rb^+ ions

Mole fraction of Rb^{3+}/%	0	5	10	15	20
Actual concentration/(μg·g^{-1})	0	53.57	72.7	100	112.84

图 8 为掺杂不同量 Rb^+离子样品的 TEM 照片。从上述可知，在 200 ℃的反应温度下制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品形貌不规则，颗粒易团聚，与掺杂不同浓度 Rb^+离子的样品相比，前后形貌没有明显变化。图 8f 为掺杂 5%Rb^+离子的样品在更高倍数下得到的 TEM 照片，同样可以看到低倍数下观察到的颗粒是由许多几纳米到几十纳米的小颗粒团聚在一起形成的二次颗粒，这与之前得到的结果一致。说明 Rb^+掺杂对 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的形貌没有明显影响。图 8a~图 8c 中的插图分别为掺杂 0%、5%、10% Rb^+离子样品的高分辨像，从图中可以看到比较明显的晶格条纹，说明样品有较好的结晶性。与六方相 $NaBiF_4$ 标准卡片(JCPDS 41-0796)对比可知，计算得到的晶面间距与 $NaBiF_4$ 晶体(110)晶面间距比较接近，但实际的晶面间距均比标准卡片值($d_{(110)}$ = 0.307 nm)大，随着 Rb^+掺杂量增加，晶面间距随之增长。尺寸较大的稀土离子进入 $NaBiF_4$ 晶格后必然引起晶胞体积增大导致晶面间距增加，故掺杂 0%、5%、10%Rb^+离子的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}其(110)晶面间距比标准卡片对应值大，这也证明了 Yb^{3+}离子、Er^{3+}离子进入了 $NaBiF_4$ 晶格。随着 Rb^+离子掺杂量从 0%增加至 10%(摩尔分数)，进入 $NaBiF_4$ 晶格中的 Rb^+离子增加，引起的晶胞体积增长也更加强烈，因而(110)晶面间距随 Rb^+离子掺杂量增加而增加，再一次验证了 XRD 测试结果。

图 9 为不同 Rb^+离子掺杂量的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的上转换发光光谱。从图 9 可以看出，所有样品的主发射峰的位置基本一致，表明 Rb^+离子掺杂不会引起发射峰的位置改变。545、553 nm 处的绿光可归因于 Er^{3+}离子 $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 的跃迁，667 nm 的红光归因于 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 的跃迁。相比没有掺杂的样品，掺杂 Rb^+离子后的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒上转换发光强度都有一定程度的增加，在 Rb^+离子掺杂量为 5%时，上转换发光强度达到最大值，绿光和红光分别增加至原来的 1.73 和 1.5 倍。由于掺杂 Rb^+离子后 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒的形貌和尺寸变化不大，故 Rb^+掺杂引起的晶格畸变增加了 Er^{3+}离子周围晶体场的不对称性，进而降低非辐射跃迁几率，可以认为是上转换发光强度提高的主要原因。图 9 中的插图分别是 553 和 545 nm 处绿光的总积分强度和 667 nm 处红光的积分强度变化趋势及红光绿光比值变化图。可以看到样品的绿光受 Rb^+离子掺杂量的影响比红光大，红光绿光的比值($R_{r/g}$)先减小后增加。



(a) 0%　(b) 5%　(c) 10%

(d) 15%　(e) 20 %　(f) HRTEM of sample with 5%Rb^+ ion

图 8　不同 Rb^+掺杂量(摩尔分数)的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的 TEM 照片

Fig. 8　TEM images of the $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples doped with different mole fraction Rb^+ ions

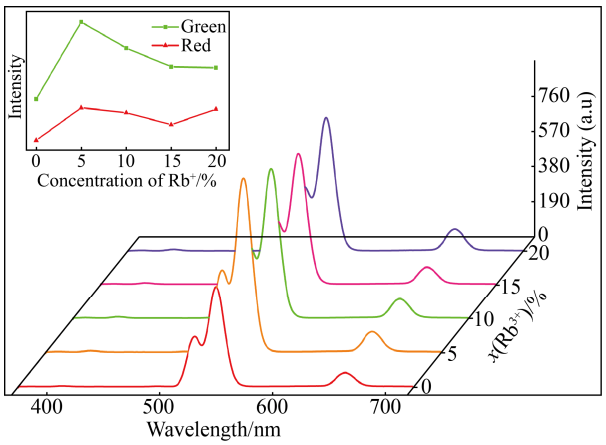


图 9　不同 Rb^+掺杂量的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$样品的上转换发光光谱

Fig. 9　Upconversion luminescence spectra of of the $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ samples doped with different mole fraction Rb^+ ions

The inset in Fig. 9 is the total integrated intensity of green light at 553 and 545 nm and the integrated intensity of red light at 667 nm, and the red-green ratio ($R_{r/g}$) change

图 10 为 Rb^+掺杂量分别为 0%和 5%(摩尔分数)样品对应 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(553 nm)和 $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(667 nm)发射峰经归一化后的荧光寿命曲线。样品的衰减曲线可以较好地拟合到双指数函数：

$$I(t) = I_0 - A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

式中：I 和 I_0 分别为时间 t 和时间 0 时的发光强度；A_1 和 A_2 为常数；t 为时间；τ_1 和 τ_2 代表指数分量瞬态的上升和衰减时间。溶剂热法制备的 $NaBiF_4$ 实际的一次晶粒尺寸在几纳米到几十纳米之间，比表面积大，处于晶体表面的和晶体内部的 Er^{3+}离子具有不同的发光寿命，导致样品的荧光寿命曲线属于双指数衰减曲线而非单指数。为了方便比较，通过式(2)分别计算了 2 组样品的平均荧光寿命(τ)。

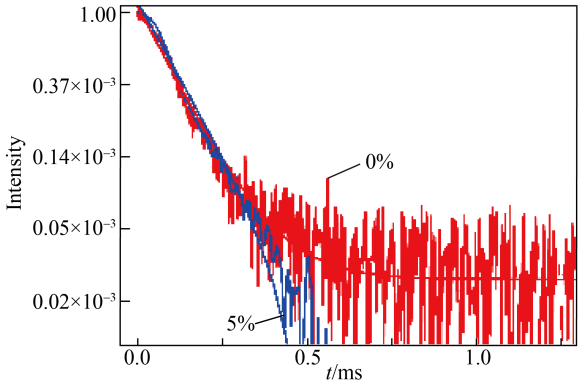
$$\tau = (A_1\tau_1^2+A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1+A_2\tau_2) \quad (2)$$

计算结果如表 2 所示。从表 2 可以看出，掺杂 5%Rb^+离子的 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$颗粒在 553 和 667 nm 处的荧光寿命比未掺杂 Rb^+离子样品长，与上转换发光强度的变化一致。

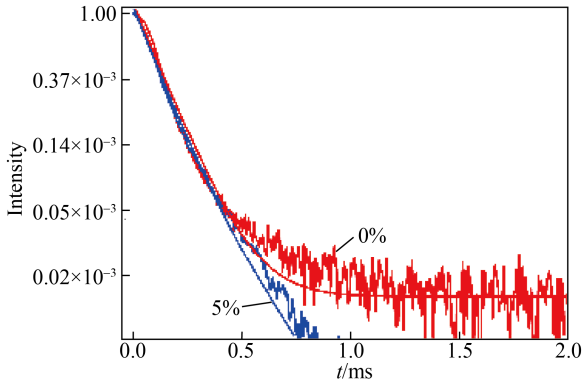
对基于荧光强度比(I_{FIR})的光学测温技术而言，从稀土离子中选择 2 个合适的热耦合能级并研究其上转换发光强度受温度变化的影响。Er^{3+}的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级之间的能隙相对较小(700 cm^{-1})，$^4S_{3/2}$ 能级受热激发后为保持热平衡会增加电子在 $^2H_{11/2}$ 能级的布居，相对布居遵循 Boltzmann 分布。这会导致 Er^{3+}对应 $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发射光强度随温度而变化。为了评估 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$在光学测温领域应用的可能性，测试了 Rb^+离子掺杂量为 5%的样品在 980 nm 激光激发下温度从 300~500 K 范围的上转换发光光谱，并计算了 $NaBiF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}/Rb^+$的荧光强度比 I_{FIR} 值，如图 11 所示。从图 11 可以看出，随着温度增加，样品的 I_{FIR} 也逐渐增加，查阅文献可知[12]，热耦合能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 到基态能级 $^4I_{15/2}$ 的 I_{FIR} 值可以表示为：

$$I_{FIR} = I_H/I_S = A\exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

式中：I_H 和 I_S 分别为 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁和 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的上转换发光的积分强度；A 是与温度无关的常数；ΔE 为热耦合能级 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 之间的有效能隙；k 为 Boltzmann 常数；T 表示绝对温度。



(a) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(553 nm)



(b) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$(667 nm)

图 10　掺杂 0%和 5% Rb^+的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品的荧光寿命

Fig. 10　Decay time of $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} samples doped with 0%, and 5% Rb^+ ions

表 2　掺杂 0%和 5% Rb^+离子的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}样品的荧光寿命值

Table 2　Decay time of $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} doped with 0%, and 5% Rb^+ ions

Mole fraction of Rb^+/%	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$			$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$		
	τ_1/ms	τ_2/ms	τ/ms	τ_1/ms	τ_2/ms	τ/ms
0	0.109	0.109	0.109	0.125	0.125	0.125
5	0.123	0.533	0.123	0.816	0.119	0.272

将图 11 中的数据进行拟合，实验数据可以较好地拟合到式(4)：

$$I_{FIR} = I_H/I_S = 7.55\exp(-760.5/kT) \quad (4)$$

从式(4)可以看出，的 Er^{3+}离子 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级之间的有效能隙为 760.5 cm^{-1}。通常ΔE 值越大，材料的发光对温度越敏感。$NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}/Rb^+的 ΔE 值大于 600 cm^{-1}，说明该材料在温度传感方面有潜在应用价值。

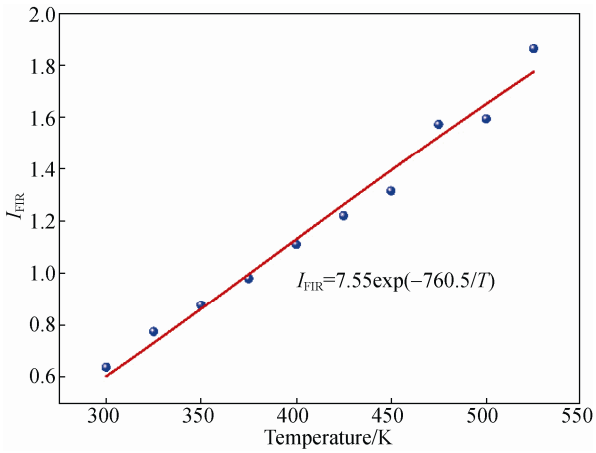


图 11　$NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}/Rb^+在绿光发射处的荧光强度比(I_{FIR})随温度的变化

Fig. 11　Fluorescence intensity ratio (I_{FIR}) of $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}/Rb^+ at green emission

3　结论

1) 采用溶剂热法，制备了六方相的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒。一定范围内增加溶剂热阶段的反应温度或延长该阶段的反应时间均能改善样品的结晶性，提高样品的上转换发光强度。

2) 低浓度的 Rb^+离子掺杂可以促进 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}颗粒上转换发光强度的增加，且不会导致样品形貌发生明显改变，也不会生成杂相。

3) 在溶剂热条件下制备的 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}在温度传感领域有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] SARAKOVSKIS A, GRUBE J, MISHNEV A, et al. Up-conversion processes in $NaLaF_4$:Er^{3+}[J]. Opt Mater, 2009, 31(10): 1517–1524.

[2] HUI L, HAO S, YANG C, et al. Synthesis of multicolor core/shell $NaLuF_4$:Yb^{3+}/Ln^{3+}@CaF_2 upconversion nanocrystals[J]. Nanomaterials, 2017, 7(2): 34–44.

[3] ZHAO C, KONG X, LIU X, et al. Li^+ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of $NaYF_4$:Yb^{3+},Tm^{3+} nanoparticles[J]. Nanoscale, 2013, 5: 8084–8089.

[4] 苏越, 雷朋朋, 冯婧, 等. Mn^{2+}掺杂 $NaBiF_4$:Yb/Er 体系的可调控上转换发光[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(12): 2135–2143.
SU Yue, LEI Pengpeng, FENG Jing, et al. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2017, 38(12): 2135–2143.

[5] LEI P, AN R, YAO S, ET AL. Ultrafast synthesis of novel hexagonal phase $NaBiF_4$ upconversion nanoparticles at room temperature[J]. Adv Mater, 2017, 29(22): 1700505.

[6] HUANG X, LIANG J, XU Q, et al. Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal $NaBiF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ micro-/nanocrystals[J]. RSC Adv, 2017, 7: 41190–41203.

[7] YIN W, ZHAO L, ZHOU L, et al. Enhanced red emission from $GdF_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ upconversion nanocrystals by Li^+ doping and their application for bioimaging[J]. Chemistry, 2012, 18: 9239–9245.

[8] LEI L, DAQIN C, PING H, et al. Modifying the size and uniformity of upconversion Yb/Er:$NaGdF_4$ nanocrystals through alkaline-earth doping[J]. Nanoscale, 2013, 5: 11298–11305.

[9] REINHARD C, VALIENTE R, GU H U. Exchange-Induced Upconversion in $Rb_2MnCl_4:Yb^{3+}$[J]. J Phys Chem B, 2010, 106(39): 10051–10057.

[10] SCHÄFER H, PTACEK P, VOSS B, et al. Synthesis and characterization of upconversion fluorescent Yb^{3+},Er^{3+} doped RbY_2F_7 nano- and microcrystals[J]. Cryst Growth Des, 2010, 10(5): 2202–2208.

[11] OSZAJCA M F, KRAVCHYK K V, WALTER M, et al. Colloidal BiF_3 nanocrystals: A bottom-up approach to conversion-type Li-ion cathodes[J]. Nanoscale, 2015, 7: 16601–16605.

[12] HU F, CAO J, WEI X, et al. Luminescence properties of Er^{3+}-doped transparent $NaYb_2F_7$ glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion[J]. J Mater Chem C, 2016, 4: 9976–9985.