发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

Mn^{2+}掺杂水溶性$NaBiF_4$:Yb/Er上转换微米晶的制备及其上转换发光性能

张鹏，谢婉莹，左瑞良，谢宗儒，齐国翠，王丽丽，银秀菊

引用本文:
张鹏, 谢婉莹, 左瑞良, 等. Mn^{2+}掺杂水溶性$NaBiF_4$:Yb/Er上转换微米晶的制备及其上转换发光性能[J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1122-1127.
ZHANG Peng, XIE Wan-ying, ZUO Rui-liang, et al. Preparation of Mn^{2+} Doping Water-soluble $NaBiF_4$: Yb/Er Microcrystals and Their Upconversion Luminescence Properties[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1122-1127.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/fgxb20204109.1122

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Er3+单掺、Er3+/Yb3+共掺杂Ca12Al14O32F2的 制备及上转换发光性质

Synthesis and Luminescence Properties of Er3+ Doped and Er3+-Yb3+ Co-doped Ca12 Al14 O32 F2

发光学报. 2019, 40(5): 589-594 https://doi.org/10.3788/fgxb20194005.0589

CaF2:Yb3+/Mn2+体系中Mn2+的上转换发光

Upconversion Luminescence of Mn2+ in Yb3+-Mn2+ Codoped CaF2 Materials

发光学报. 2019, 40(11): 1321-1326 https://doi.org/10.3788/fgxb20194011.1321

温度依赖的β-NaYF4：Yb3,Er3+纳米片的上转换发光

Temperature-dependent Upconversion Luminescence of β-NaYF4 : Yb3+,Er3 + Nanoplates

发光学报. 2013, 34(6): 732-737 https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0732

核壳纳米结构壳中Yb离子对稀土上转换发光温度特性的影响

Effects of Yb3+ in Shell on Temperature Dependent Upconversion Luminescence of NaYF4:Yb3+,Er3+@NaYF4:x%Yb3+ Core/Shell Nanostructures

发光学报. 2015(12): 1390-1395 https://doi.org/10.3788/fgxb20153612.1390

Ca3Y2Si3O12：Tm3+,Yb3+上转换发光粉的制备与发光性能研究

Synthesis and Luminescence Properties of Ca3Y2Si3O12：Tm3 + , Yb3 + Upconversion Phosphors

发光学报. 2017, 38(5): 561-566 https://doi.org/10.3788/fgxb20173805.0561

文章编号：1000-7032(2020)09-1122-06

Mn^{2+} 掺杂水溶性 $NaBiF_4$：Yb/Er 上转换微米晶的制备及其上转换发光性能

张　鹏[1]，谢婉莹[1]，左瑞良[2]，谢宗儒[1]，齐国翠[1]，王丽丽[2*]，银秀菊[1*]
（1. 河池学院 化学与生物工程学院，广西 河池　546300；　2. 长春工业大学 材料科学与工程学院，吉林 长春　130012）

摘要： $NaBiF_4$ 作为一种新型的上转换发光基质材料，具有优异的发光性能。本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂，通过溶剂热法成功制备出水溶性 $NaBiF_4$：$Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+}$ 上转换微米晶，并对其晶相、形貌及发光性能进行了表征。在 980 nm 激发光条件下，$NaBiF_4$：$Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+}$ 可发射出强烈的绿色发光，且发光强度随 Mn^{2+} 掺杂浓度的提高呈现先增强后减弱的趋势，表现出优异的上转换发光性能。同时，$NaBiF_4$：$Er^{3+}/Yb^{3+}/Mn^{2+}$ 上转换发光对温度具有良好的依赖性，有望成为潜在的温度传感器材料。

关　键　词： 上转换发光；$NaBiF_4$；PVP 表面活性剂；温度依赖性
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/fgxb20204109.1122

Preparation of Mn^{2+} Doping Water-soluble $NaBiF_4$：Yb/Er Microcrystals and Their Upconversion Luminescence Properties

ZHANG Peng[1], XIE Wan-ying[1], ZUO Rui-liang[2], XIE Zong-ru[1],
QI Guo-cui[1], WANG Li-li[2*], YIN Xiu-ju[1*]
(1. *College of Chemistry and Biology Engineering*, *Hechi University*, *Hechi* 546300, *China*;
2. *School of Materials Science Engineering*, *Changchun University of Technology*, *Changchun* 130012, *China*)
* *Corresponding Authors*, *E-mail*: *wanglili@ccut.edu.cn*; *gxyxj505@163.com*

Abstract: As a new type of upconversion matrix, $NaBiF_4$ has been found with excellent luminescence properties. In this paper, polyvinyl pyrrolidone (PVP) was used as the surfactant, and the water-soluble $NaBiF_4$: $Er^{3+}/Yb^{3+}/Mn^{2+}$ particles were successfully prepared by a solvothermal synthesis. The crystal phase, morphology and luminescence properties of the microcrystals were studied. Under the excitation of 980 nm laser, $NaBiF_4$: $Er^{3+}/Yb^{3+}/Mn^{2+}$ microcrystals show excellent upconversion luminescence (UCL). The upconversion emission intensity increased at first and then decreased with the increase of the dopant concentrations of Mn^{2+} ions. Moreover, the temperature-dependent UCL properties of $NaBiF_4$: $Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+}$ were investigated systematically under 980 nm excitation. The microcrystals could be a potential candidate for sensitive temperature sensor.

Key words: upconversion luminescence; $NaBiF_4$; PVP surfactant; temperature-dependence

收稿日期： 2020-07-01；**修订日期：** 2020-07-12
基金项目： 广西高校中青年教师基础能力提升项目(KY202015012，2019KY0636)资助
Supported by Guangxi Colleges and Universities Young and Middle-aged Teachers Basic Ability Improvement Project (KY202015012, 2019KY0636)

1　引　　言

近年来，稀土（*RE*）掺杂的上转换发光材料因其在三维（3D）显示、光动力治疗和固态激光器等领域的广泛应用前景而备受关注[1-4]。在掺杂不同种类稀土离子的荧光粉材料中，稀土氟化物材料具有优异的光学性质。这是由于它们的声子能量较低，对稀土离子激发态猝灭的抑制作用较小[5-8]。特别是对于 Na*RE*F_4 氟化物基质，例如具有独特发光特性的 $NaYF_4$ 体系，由于其在固态激光器和生物领域的潜在应用而受到了特别关注，但在制备过程中需要大量昂贵的稀土盐，这限制了它们的开发和应用[9-10]。

金属铋在地壳中以矿石和单质的形式广泛存在。我国铋元素产储量较大，易制取分离，价格相对便宜[11]。Bi^{3+}离子的最外层电子为 $6s^2$，具有低毒性、成本低和宽吸收发射带等优点，通常用于能量转移系统以提高发光效率[12-14]。张洪杰课题组利用溶剂热法成功制备出 $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+}（Tm^{3+}）纳米晶，并经过高温处理和聚丙烯酸表面修饰后，提高了纳米晶的上转换发光强度和量子效率[15]。但聚乙烯吡咯烷酮（PVP）作为表面活性剂制备 $NaBiF_4$ 纳米晶还鲜有报道。

本文利用 PVP 作为表面活性剂，采用溶剂热法合成了 $NaBiF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 上转换发光材料，研究了 Mn^{2+}离子掺杂浓度对 $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+} 晶体结构、微观形貌及上转换发光性质的影响，利用变温光谱分析了 $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} 上转换发光的温度依赖性。

2　实　　验

2.1　样品制备

采用简单溶剂热合成法，准确称量 2 mmol 的 PVP 溶解到 8 mL 乙二醇溶液中，通过磁力搅拌器（450 r/min）搅拌至完全溶解，然后将 $Bi(NO_3)_3$、$Yb(NO_3)_3$ 和 $Er(NO_3)_3$ 固体按照一定物质量溶解到乙二醇中配制成溶液，依次加入 0.78 mL 1 mol/L的 $Bi(NO_3)_3$ 溶液、0.2 mL 1 mol/L 的 $Yb(NO_3)_3$溶液、0.2 mL 0.1 mol/L 的 $Er(NO_3)_3$ 溶液，继续匀速搅拌 30 min。将 7 mL 溶有 7 mmol NaF 的乙二醇溶液加入到上述溶液中，继续匀速搅拌 30 min。最后将混合液转移至 25 mL 的高压反应釜中，在 190 ℃条件下反应 12 h。当温度降至室温后，离心分离出产物，用无水乙醇清洗 3～4 次，在 60 ℃条件下烘干。采用上述方法制备出掺杂不同 Mn^{2+}离子浓度的 $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+} 样品。

2.2　样品表征

材料的结构利用 Model Rigaku RU- 200b X 射线衍射谱仪和美国尼高力公司 S-550 红外光谱仪表征，利用 Hitachi H-600 透射电镜表征样品的形貌和尺寸。在 980 nm 半导体激光器激发下，用日立荧光光谱仪 F-7000 记录上转换发射谱。变温上转换光谱（980 nm 激光作为激发源）由装有控温装置的 FLS980 荧光光谱仪测得，测试温度为 298～498 K。

3　结果与讨论

3.1　样品的结构与形貌

图 1 是 $NaBiF_4$：20% Yb，2% Er，x% Mn（x = 0，2，4，6，8，10，12，14）样品的 XRD 图谱。从图中可以看出，样品的 X 射线衍射峰位置与 $NaBiF_4$ 标准卡片 JCPDS 41-796 中衍射峰的位置相吻合，并且没有杂峰出现，说明合成的样品为纯相 $NaBiF_4$ 晶体，且掺入 Mn^{2+}离子的含量不会影响样品的晶相。此外，从放大的 XRD 图谱中可以看出衍射峰朝向更大角度的一侧偏移。这是由于 Mn^{2+}离子以替代 Bi^{3+}离子晶格位点的方式进入晶体内部，由于 Mn^{2+}离子的离子半径（110 pm）小于 Bi^{3+}离子（131 pm），根据布拉格定律 $2d\sin\theta = n\lambda$（其中 n 为整数，λ 为入射波的波长，d 为原子晶格内的平面间距，2θ 为入射波与散射平面间的夹角），当 Bi^{3+}离子被取代时，可以观察到 $NaBiF_4$ 主体晶格收缩，晶面间距 d 减小，2θ 角度增大，造成峰偏移现象出现[16-17]。

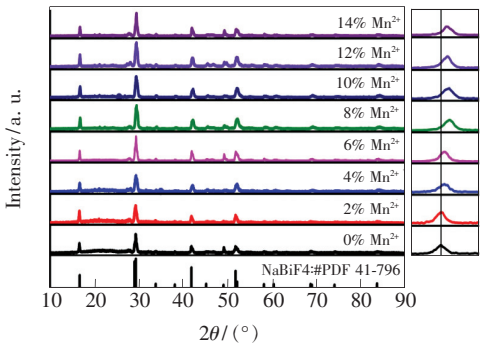


图 1　掺杂不同 Mn^{2+}离子浓度的 $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+} 微晶的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of $NaBiF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} microcrystals

图 2 是 PVP 和 $NaBiF_4$ 样品粉末的红外光谱(FTIR)图。从图中可以看出,在 1 650 cm^{-1} 和 1 210 cm^{-1} 处分别出现了 C═O、C—N 伸缩振动吸收峰,说明成功地在 $NaBiF_4$ 样品表面修饰上一层 PVP。

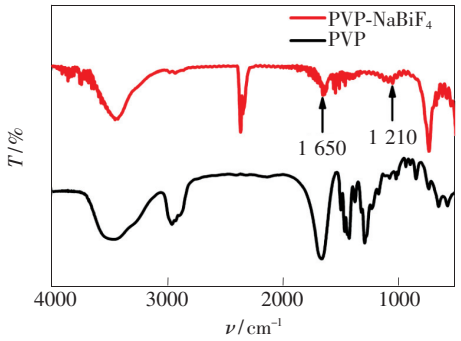


图 2 $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+} 微晶的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+}

图 3(a)~(h)为 $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/x% Mn^{2+}(x=0,2,4,6,8,10,12,14)样品的扫描电镜照片。根据 SEM 照片可以看出 $NaBiF_4$ 晶体的形貌由尺寸较大的六边形片状结构和不规则的小颗粒组成,随着 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的提高,片状六边形结构 $NaBiF_4$ 晶体逐渐减少,形貌变得不规则,尺寸逐渐减小。当 Mn^{2+} 离子掺杂浓度超过 10% 时,$NaBiF_4$ 晶体全部变为小颗粒状。这种现象出现的可能原因是 Mn^{2+} 离子掺杂会对晶体的生长起抑制作用,随着 Mn^{2+} 离子浓度增加而使晶体生长速率减慢,甚至完全抑制片状六边形 $NaBiF_4$ 晶体的生长。

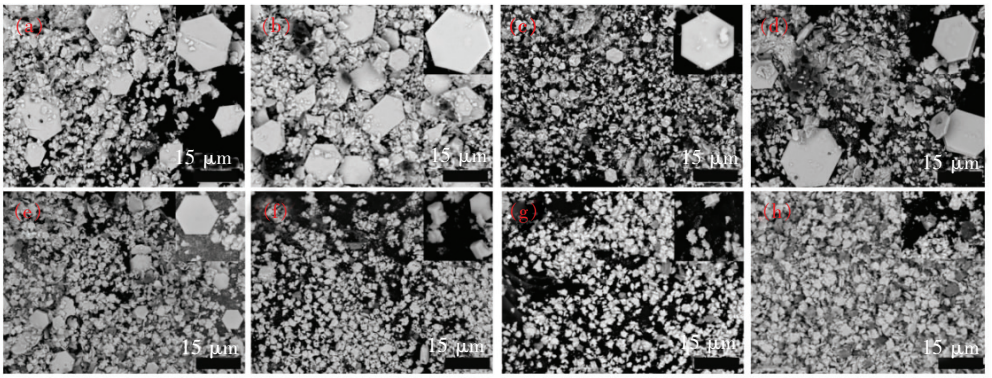


图 3 $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/x% Mn^{2+}(x=0,2,4,6,8,10,12,14)微晶的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/x% Mn^{2+}(x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)

3.2 上转换光谱分析

图 4 为 $NaBiF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} 样品在 980 nm 激发光条件下的上转换发光光谱。其中,位于 380 nm 和 408 nm 处的紫色发射峰来自于 Er^{3+} 离子的 $^2G_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 和 $^2H_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 能级跃迁,525 nm 和 538 nm 处的绿色发射峰来自于 Er^{3+} 离子的 $^4H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 能级跃迁,位于 650 nm 附近相对较弱的红色发射峰来源于 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 能级跃迁。从光谱图中可以看出,随着 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的提高,$NaBiF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} 样品上转换发光强度呈先增强后减弱的趋势。当 Mn^{2+} 离子掺杂浓度为 12% 时,$NaBiF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} 样品上转换发光强度达到最大值,其中绿色和红色发光强度比没有掺杂 Mn^{2+} 离子的样品分别提高了 17.0 倍和 18.2 倍。在 $NaBiF_4$ 体系中,Bi^{3+} 离子半径(131 pm)和 Mn^{2+} 离子的半

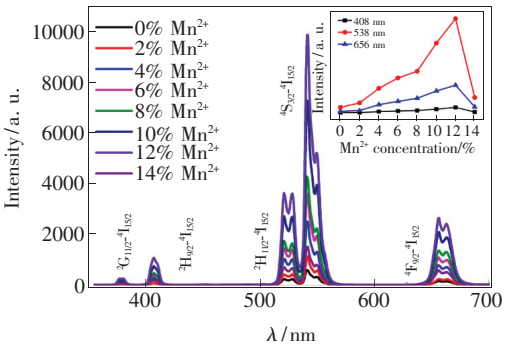


图 4 980 nm 激光激发下,不同浓度 Mn^{2+} 离子掺杂 $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+} 的上转换发光光谱。插图为紫色、绿色和红色光发光强度与 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的依赖关系。

Fig. 4 Upconversion emission spectra of $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+} with the Mn^{2+} ions under 980 nm laser excitation. The inset is the dependence of the enhancement factors of the violet, green and red emission intensity on the mole fraction of Mn^{2+} ions.

径(110 pm)接近，Mn^{2+}离子通过替代部分 Bi^{3+}离子进入 $NaBiF_4$ 基质晶格，Mn^{2+}离子掺杂造成了 $NaBiF_4$ 晶胞收缩，面间距减小，提高了 Yb^{3+}离子和 Er^{3+}离子之间的能量传递效率，提高了样品上转换发光强度；其次，Mn^{2+}离子掺杂造成 $NaBiF_4$ 晶格扭曲，降低了 Er^{3+}离子周围晶体场的对称性和 4f 电子跃迁的禁阻，使样品发光强度增加。但是，当 Mn^{2+}离子掺杂浓度超过 12% 时，掺杂会导致 $NaBiF_4$ 晶体结晶度下降，所以样品的发光强度增加幅度减小。因此，样品的发光强度随 Mn^{2+}离子掺杂浓度提高呈现先增强再减弱的趋势。

图 5 是 980 nm 激发光条件下的 Yb^{3+}离子和 Er^{3+}离子可能的上转换发光机理及能级图。首先，Yb^{3+}离子作为敏化剂，吸收泵浦光的大部分能量，从$^2F_{7/2}$能级跃迁到$^2F_{5/2}$能级；随后，Yb^{3+}离子将能量传递给 Er^{3+}离子，使 Er^{3+}离子从基态跃迁到$^4I_{11/2}$和$^4F_{7/2}$能级，然后迅速分别无辐射跃迁至$^4I_{13/2}$、$^2H_{11/2}$ 和$^4S_{3/2}$ 能级，$^4I_{13/2}$ 能级继续吸收 Yb^{3+}离子传递的能量跃迁至$^4F_{9/2}$能级，$^4F_{9/2}$、$^2H_{11/2}$和$^4S_{3/2}$能级分别回到基态发射出 650，525，538 nm 的光。$^4F_{9/2}$和$^4S_{3/2}$能级再次吸收来自 Yb^{3+}离子传递的能量跃迁至$^2H_{9/2}$和$^2G_{7/2}$能级，$^2G_{7/2}$能级快速无辐射弛豫至$^4G_{11/2}$和$^2H_{9/2}$能级，$^4G_{11/2}$和$^2H_{9/2}$能级回到基态过程中发射出 380 nm 和 408 nm 的光。

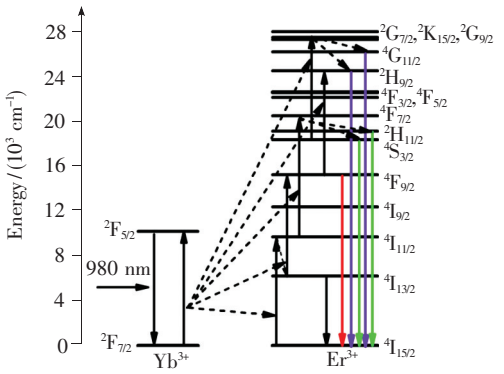


图 5　Yb^{3+}离子和 Er^{3+}离子的能级图及可能的上转换发光过程

Fig. 5　Energy level diagrams of Yb^{3+} and Er^{3+} ions and possible upconversion emission processes

3.3　上转换发光温度依赖性

为了研究 $NaBiF_4$：$Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+}$上转换荧光材料在光学测温应用中的可行性，我们测量了 $NaBiF_4$：20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+}在 298 ~ 498 K 温度条件下的绿色 UC 发射光谱。由于 Er^{3+}离子具有$^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$热耦合能级，其离子数的分布随温度的改变符合玻尔兹曼分布。当温度较低时，粒子会占据$^4S_{3/2}$能级；随着测试温度的升高，会有更多的粒子布居到较高的$^2H_{11/2}$能级，从而导致两个能级的荧光强度比逐渐增大[18-20]。我们将变温光谱中的绿色发光峰数据进行归一化处理后，得到如图 6(a)所示的

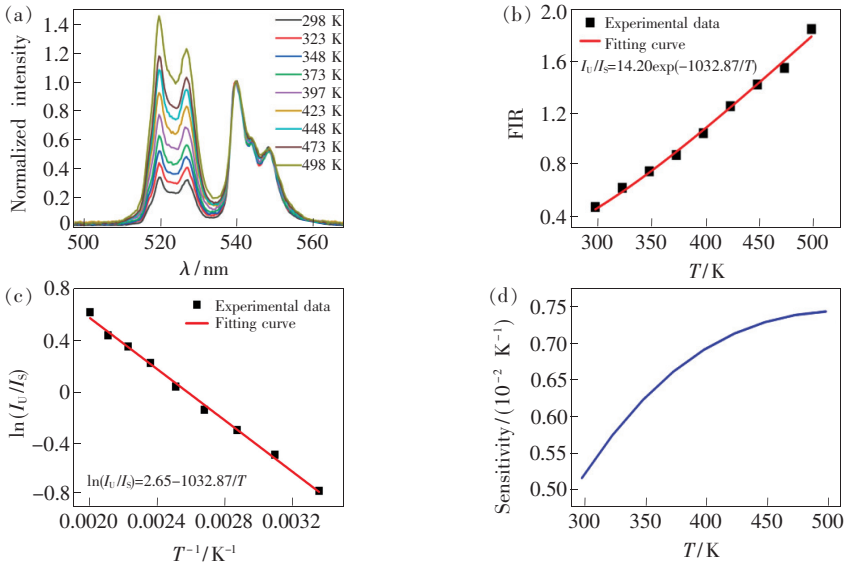


图 6　(a) $NaBiF_4$：20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+}纳米粒子的归一化绿色 UC 发射光谱随温度的变化；(b)荧光强度比值与温度的拟合曲线；(c)荧光强度比的对数值与温度倒数的拟合曲线；(d)温度与传感器灵敏度的关系。

Fig. 6　(a) Normalized green UC emission spectrum of $NaBiF_4$：20Yb^{3+}/2Er^{3+}/7Mn^{2+} particles as a function of temperature. (b) FIR (fluorescence intensity ratio) value related to temperature. (c) $\ln(I_U/I_S)$ value related to $1/T$. (d) Relationship between temperature and sensor sensitivity.

不同温度条件下的荧光光谱。随着测试温度从298 K升高至498 K,525 nm处($^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$)的绿色UC发射峰显著提高,但发射峰的位置没有改变。通过对变温光谱中两个绿色发射峰的强度进行面积积分,得到了在不同温度条件下荧光强度的比值。而热耦合能级的荧光强度的比值与测试温度之间的依赖关系为:

$$\frac{I_U}{I_S} = A\exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right), \quad (1)$$

其中,I_U 和 I_S 分别为$^2H_{11/2}$与$^4S_{3/2}$向基态跃迁的荧光强度,A 为 Er^{3+} 离子能级简并度、基质声子能量和自发辐射速率相关的常数,ΔE 是两能级之间的间距,K 为玻尔兹曼常数,T 为开尔文温度。图6(b)为 $NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+} 样品的荧光强度比与温度倒数的拟合图谱,从图中可以看到随着温度的升高,525 nm和538 nm处荧光强度的比值逐渐增大,其上升趋势呈单指数关系。根据公式(1)可知,$\ln(I_U/I_S)$随温度的倒数($1/T$)变化的关系为:

$$\ln(I_U/I_S) = \ln A - \frac{\Delta E}{KT}, \quad (2)$$

如图6(c)所示,该实验数据呈直线性关系,A 的数值为14.20,$\Delta E/K = 1\ 032.87$。根据拟合结果可以计算出$^2H_{11/2}$与$^4S_{3/2}$之间的能级差 $\Delta E = 717.5$ cm^{-1},与理论值794 cm^{-1}相差不大。

研究样品的温度传感特性,灵敏度是一个重要的衡量指标。根据荧光强度比,测温技术的灵敏度 S 为:

$$S = \frac{d(I_U/I_S)}{dT} = \left[A\exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right)\right]\times\frac{\Delta E}{KT^2}, \quad (3)$$

$NaBiF_4$:20% Yb^{3+}/2% Er^{3+}/12% Mn^{2+} 的灵敏度随温度的升高呈上升趋势,在498 K时,达到最大值0.007 4 K^{-1},说明 $NaBiF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}/Mn^{2+} 晶体是一种较好的光学温度传感器材料。

4 结 论

本实验采用溶剂热法合成了水溶性 Yb^{3+}-Er^{3+}-Mn^{2+} 共掺杂的 $NaBiF_4$ 微晶,探究了 Mn^{2+} 掺杂对 $NaBiF_4$ 的晶相及发光特性的影响,同时对它的上转换发光强度与温度依赖关系进行了研究。实验结果表明,在980 nm近红外光激发下,$NaBiF_4$ 具有良好的发光性能,Mn^{2+} 离子掺入大幅度提高了 Er^{3+} 的上转换荧光强度。在298~498 K温度范围内,$NaBiF_4$ 微晶的上转换发光强度具有良好的温度依赖性,灵敏度达到0.007 4 K^{-1},有望成为一种潜在的光学传感器材料。

参 考 文 献:

[1] REDDY K L, PRABHAKAR N, ARPPE R, *et al.*. Microwave-assisted one-step synthesis of acetate-capped $NaYF_4$: Yb/Er upconversion nanocrystals and their application in bioimaging [J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52(10): 5738-5750.

[2] TAN H H, XIE S W, XU J X, *et al.*. Branched $NaYF_4$: Yb, Er up-conversion phosphors with luminescent properties for anti-counterfeiting application [J]. *Sci. Adv. Mater.*, 2017, 9(12): 2223-2233.

[3] KRAFT M, WÜRTH C, MUHR V, *et al.*. Particle-size-dependent upconversion luminescence of $NaYF_4$: Yb, Er nanoparticles in organic solvents and water at different excitation power densities [J]. *Nano Res.*, 2018, 11(12): 6360-6374.

[4] GEITENBEEK R G, PRINS P T, ALBRECHT W, *et al.*. $NaYF_4$: Er^{3+}, Yb^{3+}/SiO_2 core/shell upconverting nanocrystals for luminescence thermometry up to 900 K [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2017, 121(6): 3503-3510.

[5] WANG G F, QIN W P, ZHANG J S, *et al.*. Controlled synthesis and luminescence properties from cubic to hexagonal $NaYF_4$: Ln^{3+} (Ln = Eu and Yb/Tm) microcrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 475(1-2): 452-455.

[6] RAFIEI MIANDASHTI A, KHOSRAVI KHORASHAD L, GOVOROV A O, *et al.*. Time-resolved temperature-jump measurements and theoretical simulations of nanoscale heat transfer using $NaYF_4$: Yb^{3+}: Er^{3+} upconverting nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2019, 123(6): 3770-3780.

[7] DUBEY A, SONI A K, KUMARI A, *et al.*. Enhanced green upconversion emission in $NaYF_4$: Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+ phosphors for optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 693: 194-200.

[8] GNANASAMMANDHAN M K, IDRIS N M, BANSAL A, *et al.*. Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated $NaYF_4$: Yb, Er/Tm upconversion nanoparticles [J]. *Nat. Protocols*, 2016, 11(4): 688-713.

[9] HOSSAN M Y, HOR A, LUU Q A, *et al.*. Explaining the nanoscale effect in the upconversion dynamics of β-$NaYF_4$:

Yb^{3+}, Er^{3+} core and core-shell nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2017, 121(30): 16592-16606.

[10] ZHANG K K, ZHAO Q, QIN S R, *et al.*. Nanodiamonds conjugated upconversion nanoparticles for bio-imaging and drug delivery [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 537: 316-324.

[11] DU P, LUO L H, HUANG X Y, *et al.*. Ultrafast synthesis of bifunctional Er^{3+}/Yb^{3+}-codoped $NaBiF_4$ upconverting nanoparticles for nanothermometer and optical heater [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 514: 172-181.

[12] CHUNG J W, PARK J Y, YANG H K. Ultra-fast synthesis and photoluminescence properties of red-emitting $NaBiF_4$: Eu^{3+} nanophosphors by various NH_4F concentrations [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211: 176-182.

[13] YU J M, WANG Y M, HE Y X, *et al.*. A novel strategy to obtain hollow $NaBiF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+} upconversion nanospheres by one step coprecipitation [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020, 20(10): 6257-6265.

[14] ANTONIAK M A, ZELEWSKI S J, OLIVA R, *et al.*. Combined temperature and pressure sensing using luminescent $NaBiF_4$: Yb, Er nanoparticles [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(5): 4209-4217.

[15] LEI P P, AN R, ZHAI X S, *et al.*. Benefits of surfactant effects on quantum efficiency enhancement and temperature sensing behavior of $NaBiF_4$ upconversion nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2017, 5(37): 9659-9665.

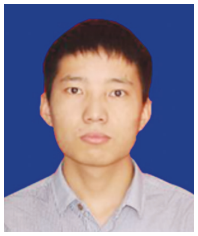
[16] ZHANG P, QIN W P, LI D G, *et al.*. Impurity doping: a novel strategy for selective synthesis of YF_3 and $NaYF_4$ crystals [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(23): 3215-3221.

[17] DU K M, XU X, YAO S, *et al.*. Enhanced upconversion luminescence and controllable phase/shape of $NaYF_4$: Yb/Er crystals through Cu^{2+} ion doping [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(14): 1945-1953.

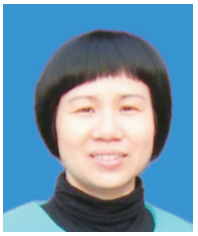
[18] LI L P, QIN F, ZHOU Y, *et al.*. Temperature sensing based on the $^4F_{7/2}/^4S_{3/2}$-$^4I_{15/2}$ upconversion luminescence intensity ratio in $NaYF_4$: Er^{3+}/Yb^{3+} nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2019, 206: 335-341.

[19] TIAN Y Y, TIAN Y, HUANG P, *et al.*. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped $YNbO_4$ nanoparticles prepared *via* molten salt route [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, 297: 26-34.

[20] TONG L L, LI X P, ZHANG J S, *et al.*. $NaYF_4$: Sm^{3+}/Yb^{3+} @ $NaYF_4$: Er^{3+}/Yb^{3+} core-shell structured nanocalorifier with optical temperature probe [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(14): 16047-16058.



张鹏(1990－)，男，河南三门峡人，硕士，助教，2017 年于长春工业大学获得硕士学位，主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail：hcxyhszp@163.com



银秀菊(1976－)，女，广西河池人，博士，教授，2019 年于浙江大学获得博士学位，主要从事配位化学的研究。
E-mail：gxyxj505@163.com

王丽丽(1979－)，女，黑龙江七台河人，博士，教授，2009 年于吉林大学获得博士学位，主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail：wanglili@ccut.edu.cn