

# Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺 BiOBr 纳米晶的近红外上转换发光特性研究

李永进<sup>1</sup>, 刘群<sup>2</sup>, 周玉婷<sup>2</sup>, 邱建备<sup>2</sup>, 宋志国<sup>2</sup>

(1. 云南工商学院, 昆明 651700; 2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 采用水热法合成了 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺 BiOBr 纳米晶, 研究了其上转换发光性能。在 980 nm 光激发下, 样品中 Tm<sup>3+</sup>离子实现了 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>、<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 跃迁, 进而发出强烈的近红外光(801 nm)和较弱的红光(655 nm)与蓝光(485 nm)。探讨了样品的上转换发光机理, 上转换发光强度与激发功率的关系表明在 980 nm 激发下 Tm<sup>3+</sup>的蓝光和红光发射为三光子过程, 而近红外发光为双光子过程。随着 Yb<sup>3+</sup>浓度增加, 近红外发光显著增强, 近红外光与蓝光(*I*<sub>801 nm</sub>/*I*<sub>485 nm</sub>)的发光强度比高达 71.4。研究结果表明, Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺 BiOBr 纳米晶在生物荧光标记领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** BiOBr; Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>; 上转换发光; 近红外发光

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Near-infrared Upconversion Luminescences Properties of Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> Co-doped BiOBr Nanocrystals

LI Yong-Jin<sup>1</sup>, LIU Qun<sup>2</sup>, ZHOU Yu-Ting<sup>2</sup>, QIU Jian-Bei<sup>2</sup>, SONG Zhi-Guo<sup>2</sup>

(1. Yunnan Technology and Business University, Kunming 651700, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped BiOBr nanocrystals were successfully prepared by hydrothermal method, and its up-conversion luminescence properties was investigated. Under excitation at 980 nm light, an intense near-infrared (801 nm) accompanied by weak red (655 nm) and blue emissions (485 nm) were observed, which were attributed to the <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> and <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> transitions of Tm<sup>3+</sup> ions, respectively. Power dependence studies revealed that blue and red emission resulted from a three-photon process, while the near-infrared emission resulted from a two-photon process, and a possible upconversion mechanism is discussed. As the Yb<sup>3+</sup> ions concentration increasing, the overall emission intensity increases and near infrared emission is much stronger than red and blue ones. Consequently, the ratios of near-infrared to visible (*I*<sub>801 nm</sub>/*I*<sub>485 nm</sub>) reaches 71.4. These results indicate that the Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped BiOBr nanocrystals have potential applications in biological field as luminescence labeling probers.

**Key words:** BiOBr; Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>; upconversion luminescence; near infrared emission

近年来, 稀土掺杂上转换纳米材料在上转换荧光粉、红外探测器件、三维立体显示和上转换激光器等领域显示出巨大的应用前景, 尤其是在生物标记及检测方面的独特优势更引起了研究者的广泛兴趣<sup>[1-2]</sup>。相比于传统的荧光标记材料, 例如有机染料

和量子点等, 稀土上转换纳米发光材料具有毒性小、发射峰窄、自体荧光背景低、检测灵敏度高、穿透性好、对生物体损伤小等优异性能, 使其在生物荧光标记领域具有潜在的应用<sup>[1-3]</sup>。

在众多稀土离子中, Tm<sup>3+</sup>离子具有特殊的能级结

构, 在 980 nm 的近红外光激发下, 可以获得波长为 800 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) 的近红外发光<sup>[4-8]</sup>。而近红外光(700~1100 nm)是生物组织的光学透过窗口, 该波段对生物组织的光损伤、吸收和自发荧光背景都很小<sup>[9-11]</sup>。并且, 用于激发  $\text{Tm}^{3+}$  离子的上转换激发光源为 980 nm 近红外光, 它正好处于该波段, 因此具有较高的生物组织穿透能力, 是理想的近红外荧光标记材料<sup>[12]</sup>。近年来,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂材料的研究多限于近红外到可见的上转换发光, 而近红外到近红外的上转换发光则研究较少<sup>[5-11]</sup>。因此, 研究  $\text{Tm}^{3+}$  离子高效的近红外到近红外的上转换发光, 对其在生物荧光标记领域的应用具有重要意义。

溴氧化铋( $\text{BiOBr}$ )作为一种新型的半导体材料, 具有独特的电子和晶体结构、良好的催化和光学性能<sup>[12-14]</sup>, 它已被广泛应用到催化和发光等领域<sup>[13-15]</sup>。研究发现  $\text{BiOBr}$  具有物化性质稳定和声子能量低( $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ )的特点, 十分适合作为发光基质材料<sup>[15-16]</sup>; 并且  $\text{BiOBr}$  晶体由于具有独特的二维片层结构, 在晶体内部会形成强极化作用电场。因此当稀土离子取代  $\text{Bi}^{3+}$  占据其位点时, 其周围环境会具有很强的非对称性和强极化性, 这种独特的晶体场能影响稀土离子跃迁选择定则, 从而作用于稀土离子, 得到优异的发光特性。目前, 稀土离子掺杂具有相同结构的  $\text{BiOCl}$  已被广泛研究<sup>[17-24]</sup>, 而以  $\text{BiOBr}$  为基质材料的上转换发光却很少报道。本工作以  $\text{BiOBr}$  为基质, 采用水热法制备  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶, 研究其上转换发光性质及机理。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用水热法制备  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶( $\text{Tm}^{3+}=0.5\text{mol\%}$ ,  $\text{Yb}^{3+}=1.0, 3.0, 5.0, 7.0$  和  $10.0\text{mol\%}$ )。按化学计量比称量相应化学试剂  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (AR),  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{KBr}$  (GR)。首先将称量好的稀土氧化物溶解在硝酸中制得相应的硝酸盐, 再将所需反应物加到 70 mL 去离子水中, 然后通过氨水调节 pH 到 3, 对混合物持续搅拌 0.5 h, 随后将混合溶液转移到容量为 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 置于 160℃烘箱中, 反应 12 h。然后自然冷却到室温, 用无水乙醇和去离子水离心洗涤, 将产物在 80℃干燥箱内干燥。为了提高样品的结晶度, 将产物在 450℃电阻炉中烧结 2 h, 随后自然冷却至室温, 研磨, 即得到所需样品。

### 1.2 样品表征

采用日本理学 Rigaku Model D/max-2200 型 X 射线衍射仪测定样品的物相(辐射源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射

线( $\lambda=0.15406\text{ nm}$ )); 采用日本电子株式会社公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察样品的形貌; 采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪测试样品的傅立叶红外光谱(FT-IR); 采用日本 Hitachi 公司生产的 F-7000 荧光分光光度计测试样品的上转换发射光谱, 980 nm 半导体激光器作为激发光源, 所有数据均在室温下测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度变化的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 所有样品的衍射峰均对应于四方相的  $\text{BiOBr}$  (JCPDS 73-2061), 表明水热法成功合成了  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶。采用 Jade 软件, 计算得到样品的晶格常数和晶胞体积, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随着  $\text{Yb}^{3+}$

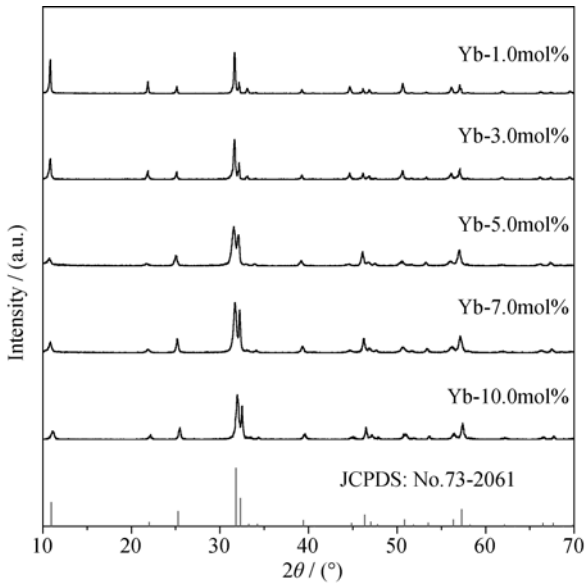


图 1  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度变化的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{BiOBr}$  nanocrystals with different  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations

表 1  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度变化的晶格常数和晶胞体积

$\text{Yb}^{3+}/\text{mol\%}$	Lattice constant/nm		Cell volume/ $\text{nm}^3$
	$a=b$	$c$	
1	0.3936	0.8141	0.12615
3	0.3931	0.8112	0.12535
5	0.3930	0.8111	0.12530
7	0.3926	0.8121	0.12519
10	0.3915	0.8095	0.12407

离子掺杂浓度的增加, 晶格常数和晶胞体积减小, 即稀土离子掺杂造成  $\text{BiOBr}$  晶格收缩。这是由于  $\text{Yb}^{3+}$  (0.086 nm) 的半径比  $\text{Bi}^{3+}$  (0.107 nm) 的半径小, 稀土离子  $\text{Yb}^{3+}$  进入到  $\text{BiOBr}$  晶格中, 部分取代  $\text{Bi}^{3+}$  造成的。

## 2.2 形貌分析

图 2 是  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶的 TEM 照片。从图 2(a)中可以看出, 所得样品呈现典型的纳米片状, 平均尺寸约为 100~200 nm。图 2(b)是样品的高分辨透射电镜(HRTEM)照片, 从图中可以看到清晰的晶格条纹, 表明合成的样品具有高的结晶性, 其间距为 0.280 nm, 对应于  $\text{BiOBr}$  的(012)晶面。

## 2.3 傅立叶红外(FT-IR)分析

图 3 为  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的 FT-IR 图谱, 位于  $525\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰来自于  $\text{Bi-O}$  键的伸缩振动;  $1404$  和  $1032\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别归属于  $\text{Bi-Br}$  键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动<sup>[11-12]</sup>;  $3445$  和  $1640\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别来自于  $-\text{OH}$  的伸缩振动和弯曲振动。

## 2.4 上转换发光性能及机理分析

图 4 是在 980 nm 近红外光激发下  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (1.0/0.5mol%) 纳米晶的上转换光谱图, 从图中可以看出, 光谱由较强的近红外光(801 nm)和比

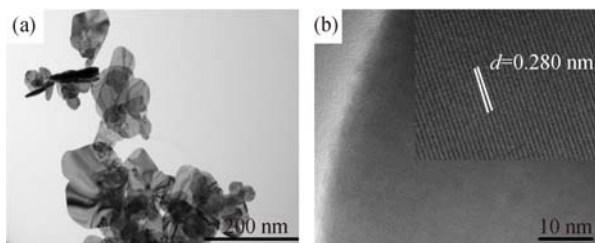


图 2  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{BiOBr}$  nanocrystals

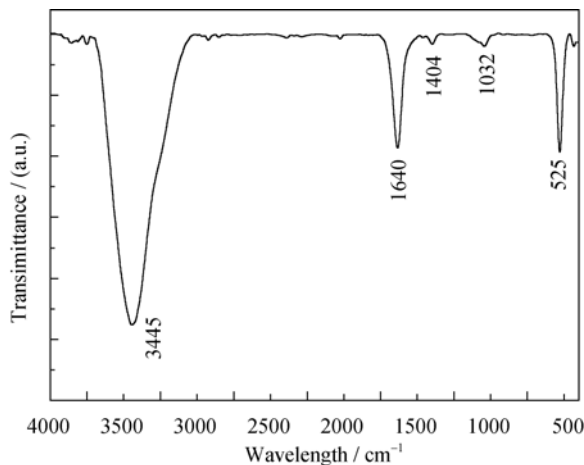


图 3  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  nanocrystals

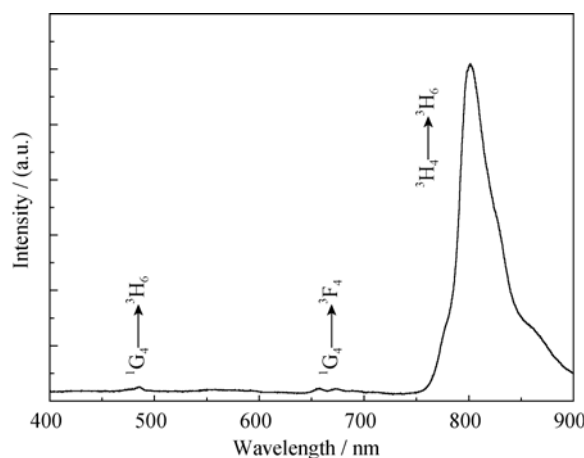


图 4 980 nm 激发下  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (1.0/0.5mol%) 纳米晶的上转换光谱图

Fig. 4 Upconversion emission spectrum of  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (1.0/0.5mol%) nanocrystals under excitation at 980 nm

较弱的蓝光(485 nm)及红光(655 nm)组成, 分别对应于  $\text{Tm}^{3+}$ 离子  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  能级的跃迁。需要指出的是,  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的最强发射峰位于 801 nm, 且比 485 nm 处的蓝光强约 35 倍。该结果表明,  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的激发和发射均处在近红外波段, 实现了近红外到近红外的上转换发光。近红外光(700 ~ 1100 nm)为生物组织的光学透过窗口, 该波段光辐照生物组织引起的光损伤小、生物组织的自发荧光背景低且有较高的穿透深度, 作为荧光探针应用于生物成像领域可提高探测的信噪比和灵敏度<sup>[5-9]</sup>。由此可见,  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶是一种很有应用前景的近红外荧光生物标记材料。

为了更好地理解  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶的上转换发光过程, 实验测量了上转换发光强度随激发功率的变化关系。对于上转换过程来说, 上转换发光强度( $I_{\text{UC}}$ )与激发功率( $P$ )之间的关系为:  $I_{\text{UC}} \propto P^n$ , 式中  $n$  为实现一个上转换过程所吸收的光子数。图 5(a)为  $\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  (1.0/0.5mol%) 纳米晶的上转换发光强度与激发功率的对数曲线图。由图可知, 485、655 和 801 nm 对应拟合直线的  $n$  值分别为 2.74、2.53 和 1.97, 表明蓝光和红光为三光子过程, 而近红外发光为双光子过程。

图 5(b)给出了  $\text{Yb}^{3+}$ 和  $\text{Tm}^{3+}$ 离子的能级示意图及 980 nm 激发下  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 共掺  $\text{BiOBr}$  纳米晶的上转换发光机制。在 980 nm 激光激发下,  $\text{Yb}^{3+}$ 首先吸收一个 980 nm 激发光的光子产生  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  的跃迁, 然后  $\text{Yb}^{3+}$ 通过非辐射能量传递过程将能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$ , 将  $\text{Tm}^{3+}$ 由基态  $^3\text{H}_6$ 激发到激发态  $^3\text{H}_5$  能级, 之后通过非辐射跃迁弛豫到  $^3\text{F}_4$  能级, 处于  $^3\text{F}_4$

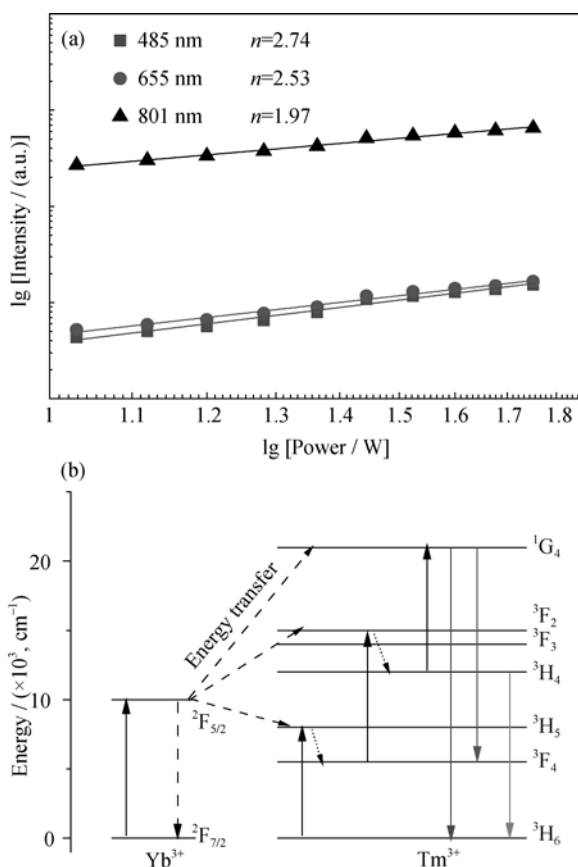


图 5 BiOBr: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (1.0/0.5mol%) 纳米晶(a)上转换发光强度与激发功率的对数曲线图和(b)上转换发光机制图

Fig. 5 (a) Power dependence of the UC emission intensities of BiOBr: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (1.0/0.5mol%); (b) Energy level diagrams of BiOBr nanocrystals and possible UC mechanisms under 980 nm excitation.

能级的 Tm<sup>3+</sup>离子再吸收一个 980 nm 的近红外光光子或与 Yb<sup>3+</sup>离子发生能量传递,使其跃迁到 <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> 能级,再无辐射弛豫到 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>,处于激发态 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的 Tm<sup>3+</sup>大部分跃迁回基态 <sup>3</sup>H<sub>6</sub>,发出 801 nm 的近红外光,显然这是双光子过程。仅有一小部分通过能量传递(或激发态吸收)过程跃迁至 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级,<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级的 Tm<sup>3+</sup>离子向基态 <sup>3</sup>H<sub>6</sub>和激发态 <sup>3</sup>F<sub>4</sub>跃迁同时发出 485 nm 的蓝光和 655 nm 的红光,表现为三光子过程。

通常情况下,蓝光和红光的三光子过程伴随着声子辅助能量传递的过程<sup>[6]</sup>。从图 5(b)中可以看出,<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> (1800 cm<sup>-1</sup>)间能级差远大于 <sup>3</sup>F<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> (1000 cm<sup>-1</sup>)间能级差<sup>[5]</sup>,而 BiOBr 基质声子能量较小(~390 cm<sup>-1</sup>),所以很难通过声子辅助能量传递在 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级上布居。另外,根据 FT-IR 分析可知,样品表面存在着高声子能量基团,如 3445 和 1640 cm<sup>-1</sup> 的 -OH,这增加了 <sup>3</sup>H<sub>5</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>3</sup>F<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 多声子弛豫过程的几率,使 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级上的布居数增多,最终 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 跃迁产生的近红外上转换发光效率提高。因此,产生了很强

的近红外发光。

## 2.5 Yb<sup>3+</sup>离子浓度对上转换发光性能的影响

图 6 是在 980 nm 近红外光激发下,不同 Yb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的 BiOBr: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>纳米晶的上转换光谱图,从图中可以看出随着 Yb<sup>3+</sup>浓度增加,近红外光显著增强,而蓝光和红光却增加缓慢。当 Yb<sup>3+</sup>浓度达到 10.0mol% 时,发光强度达到最强。这是因为随着 Yb<sup>3+</sup>浓度逐渐增大,使得 Tm<sup>3+</sup>与 Yb<sup>3+</sup>之间的距离减小,有效增强了离子间的能量传递,从而使 Tm<sup>3+</sup>离子得到更多光子跃迁到激发态 <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 能级,并进一步跃迁至更高激发态 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级,于是上转换发光得到增强。在目前研究的浓度范围内,没有发生浓度猝灭现象。

高的近红外光与蓝光的峰值比( $I_{801\text{ nm}}/I_{485\text{ nm}}$ )有利于 Tm<sup>3+</sup>离子在生物标记领域的应用。为了更直观地了解  $I_{801\text{ nm}}/I_{485\text{ nm}}$  随 Yb<sup>3+</sup>离子浓度变化的情况,根据图 6,计算得到  $I_{801\text{ nm}}/I_{485\text{ nm}}$  值,结果如表 2 所示。

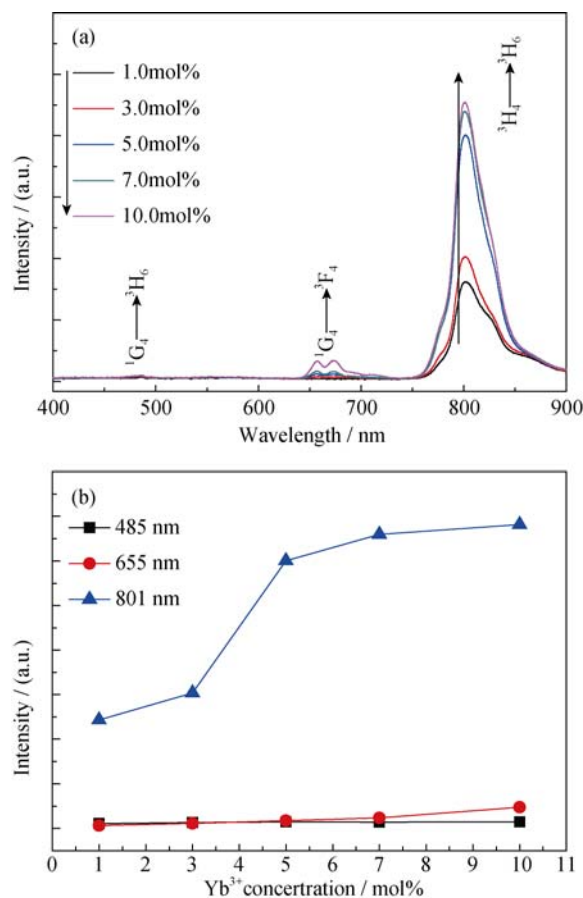


图 6 (a)980 nm 激发下 BiOBr: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>纳米晶随 Yb<sup>3+</sup>离子浓度变化的上转换光谱图; (b)485、655 和 801 nm 波长发光强度与 Yb<sup>3+</sup>离子浓度变化的关系图

Fig. 6 (a) Upconversion emission spectra of BiOBr: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> nanocrystals with different Yb<sup>3+</sup> concentration under excitation at 980 nm and (b) the intensity of 485, 655 and 801 nm wavelength vs Yb<sup>3+</sup> ions concentration

表2 随 Yb<sup>3+</sup>离子浓度变化的近红外与蓝光的峰值比(I<sub>801 nm</sub>/I<sub>485 nm</sub>)Table 2 Intensity ratio of near-infrared to blue (I<sub>801 nm</sub>/I<sub>485 nm</sub>) variation in Yb<sup>3+</sup> doping concentration

Yb <sup>3+</sup> /mol%	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0
I <sub>801 nm</sub> /I <sub>485 nm</sub>	34.8	38.1	62.0	71.4	70.3

由表2可见,随着Yb<sup>3+</sup>离子浓度的增加,I<sub>801 nm</sub>/I<sub>485 nm</sub>先增加后减小。当Yb<sup>3+</sup>离子浓度为7.0 mol%时,I<sub>801 nm</sub>/I<sub>485 nm</sub>达到最大为71.4;Yb<sup>3+</sup>离子浓度继续增加,比值反而下降,这是由于位于801 nm的近红外光增加缓慢造成的,继续增加Yb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度,有可能发生浓度猝灭现象,使发光下降。虽然Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺BiOBr纳米晶表现出高的近红外波段与蓝光波段的峰值比,但是对于样品的颗粒尺寸还需进一步优化,相关的研究工作正在进行中。

### 3 结论

采用水热法制备了Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺BiOBr纳米晶。通过XRD分析可知,稀土离子的掺杂对基质的晶体结构并未产生明显的影响。在980 nm激发下,得到了蓝色(485 nm)、红色(655 nm)和近红外(801 nm)上转换发光,且801 nm的近红外光为主发射光。上转换发光强度与激发功率的关系表明,蓝光和红光发射为三光子过程,而近红外发光为双光子过程。随着Yb<sup>3+</sup>浓度的增加,上转换发光增强;近红外光与蓝光(I<sub>801 nm</sub>/I<sub>485 nm</sub>)的发光强度比高达71.4。研究结果表明,Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺BiOBr纳米晶产生的近红外到近红外的上转换发光在生物标识和生物医学方面有着潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] CHEN G Y, QIU H L, PRASAD P N, *et al.* Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(10): 5161–5214.
- [2] ZHENG W, HUANG P, TU D T, *et al.* Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**(6): 1379–1415.
- [3] LIU Y S, TU D T, ZHU H M, *et al.* Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(16): 6924–6958.
- [4] CHUNG J H, LEE S Y, SHIM K B, *et al.* Blue upconversion luminescence of CaMoO<sub>4</sub>: Li<sup>+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> phosphors prepared by complex citrate method. *Appl. Phys. A*, 2012, **108**(2): 369–373.
- [5] WONG H T, CHAN H W L, HAO J H. Towards pure near-infrared to near-infrared upconversion of multifunctional GdF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> nanoparticles. *Opt. Express*, 2010, **18**(6): 6123–6130.
- [6] WANG Z F, LI Y Z, JIANG Q, *et al.* Pure near-infrared to near-infrared upconversion of multifunctional Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> co-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(22): 4495–4501.
- [7] LI Y J, SONG Z G, LI C, *et al.* Pure NIR to NIR upconverting Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanophosphors. *ECS Solid State Letters*, 2013, **2**(11): R45–R47.
- [8] CHEN G Y, OHULCHANSKY T Y, KUMAR R, *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3163–3168.
- [9] LIU Q, SUN Y, YANG T S, *et al.* Sub-10 nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF<sub>4</sub> upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging *in vivo*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(43): 17122–17125.
- [10] DONG N N, PEDRONI M, PICCINELLI F, *et al.* NIR-to-NIR two-photon excited CaF<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanoparticles: multifunctional nanoprobes for highly penetrating fluorescence bio-imaging. *ACS Nano*, 2011, **5**(11): 8665–8671.
- [11] WONG H T, VETRONE F, NACCACHE R, *et al.* Water dispersible ultra-small multifunctional KGdF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanoparticles with near-infrared to near-infrared upconversion. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 16589–16596.
- [12] HILDERBRAND S A, SHAO F W, SALTHOUSE C, *et al.* Upconverting luminescent nanomaterials: application to *in vivo* bioimaging. *Chem. Commun.*, 2009, **28**: 4188–4190.
- [13] YE L Q, SU Y R, JIN X L, *et al.* Recent advances in BiOX (X= Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environmental Science: Nano*, 2014, **1**(2): 90–112.
- [14] ZHANG D, LI J, WANG Q G, *et al.* High {001} facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(30): 8622–8629.
- [15] LI Y J, SONG Z G, YIN Z Y, *et al.* Investigation on the upconversion emission in 2D BiOBr:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> nanosheets. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, **150**: 135–141.
- [16] SARAF R, SHIVAKUMARA C, BEHERA S, *et al.* Synthesis of Eu<sup>3+</sup>-activated BiOF and BiOBr phosphors: photoluminescence, Judd-Ofelt analysis and photocatalytic properties. *RSC Adv.*, 2015, **5**(12): 9241–9254.
- [17] LI Y J, SONG Z G, LI C, *et al.* High multi-photon visible upconversion emissions of Er<sup>3+</sup> singly doped BiOCl microcrystals: a photon avalanche of Er<sup>3+</sup> induced by 980 nm excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**(23): 231104.
- [18] LI Y J, SONG Z G, WAN R H, *et al.* Multi-band photon avalanche

- controlling performance of BiOCl: Er<sup>3+</sup> crystals through facile Yb<sup>3+</sup> doping. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3(33)**: 8559–8565.
- [19] LI Y J, ZHAO Z Y, SONG Z G, *et al.* Far-red-emitting BiOCl: Eu<sup>3+</sup> phosphor with excellent broadband NUV-excitation for white-light-emitting diodes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98(7)**: 2170–2176.
- [20] 邝庆亮, 李永进, 邱建备, 等. 近紫外激发 BiOCl:Dy<sup>3+</sup> 白光 LED 荧光粉的制备及发光性能研究. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35(4)**: 889–893.
- [21] DASH A, SARKAR S, ADUSUMALLI V N, *et al.* Microwave synthesis, photoluminescence, and photocatalytic activity of PVA-Functionalized Eu<sup>3+</sup>-Doped BIOX (X= Cl, Br, I) nanoflakes. *Langmuir*, 2014, **30(5)**: 1401–1409.
- [22] SARAF R, SHIVAKUMARA C, BEHERA S, *et al.* Photoluminescence, photocatalysis and Judd-Ofelt analysis of Eu<sup>3+</sup>-activated layered BiOCl phosphors. *RSC Adv.*, 2015, **5(6)**: 4109–4120.
- [23] AVRAM D, COJOCARU B, FLOREA M, *et al.* NIR to Vis-NIR up-conversion and X-ray excited emission of Er doped high Z BiOCl. *Opt. Mater. Express*, 2015, **5(5)**: 951–962.
- [24] LIU Q, LI Y J, KUANG Q L, *et al.* Unusual effect of cerium codoping on stokes and anti-stokes luminescence of BiOCl:Er<sup>3+</sup> crystal. *IEEE Photon. J.*, 2015, **7(5)**: 1601108.