

NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> 纳米棒中激光脉宽调控的荧光选择输出特性

张翔宇 王晋国 徐春龙 潘渊 侯兆阳 丁健 程琳 高当丽

Luminescence selective output characteristics tuned by laser pulse width in Tm<sup>3+</sup> doped NaYF<sub>4</sub> nanorods

Zhang Xiang-Yu Wang Jin-Guo Xu Chun-Long Pan Yuan Hou Zhao-Yang Ding Jian Cheng Lin Gao Dang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 204205 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.204205

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.204205>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Tm<sup>3+</sup> 掺杂 Ge-Ga-S 玻璃微球-石英光纤锥耦合系统的荧光回廊模特性

Fluorescence whispering gallery modes in Tm<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-S chalcogenide glasses microsphere-silica fiber taper coupling system

物理学报.2016, 65(14): 144205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.144205>

Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 NaYF<sub>4</sub>/LiYF<sub>4</sub> 微米晶体的上转换荧光特性

Upconversion fluorescence characteristics of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped NaYF<sub>4</sub> and LiYF<sub>4</sub> microcrystals

物理学报.2016, 65(8): 084205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

纳米 ZnO-SiO<sub>2</sub> 自清洁增透薄膜的制备及其性能

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO<sub>2</sub> nanometric films

物理学报.2016, 65(6): 064206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064206>

d<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> 共掺对 Nd:CaF<sub>2</sub> 晶体光谱性能的影响

Effects of Gd<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> codoping on the spectral properties of Nd:CaF<sub>2</sub> crystals

物理学报.2016, 65(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

Nd<sup>3+</sup>:SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体的制备、结构与光谱性能研究

Synthesis, structure and spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>:SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor

物理学报.2016, 65(1): 014211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014211>

# NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> 纳米棒中激光脉宽调控的荧光选择输出特性\*

张翔宇<sup>1)†</sup> 王晋国<sup>1)</sup> 徐春龙<sup>1)</sup> 潘渊<sup>1)</sup> 侯兆阳<sup>1)</sup> 丁健<sup>1)</sup>  
程琳<sup>1)</sup> 高当丽<sup>2)</sup>

1)(长安大学理学院, 西安 710064)

2)(西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

(2016年5月16日收到; 2016年7月23日收到修改稿)

基于频域和时域的光谱学分析, 系统地研究了 Tm<sup>3+</sup> 掺杂的 NaYF<sub>4</sub> 纳米棒的荧光选择输出特性及荧光输出与激光脉冲宽度、激发波长、抽运功率及环境温度的依赖关系. 结果表明: 与其他因素相比, 输出光色强烈地依赖于激光脉宽. 通过合适的脉宽激光激发, 在 NaYF<sub>4</sub>:0.5 mol% Tm<sup>3+</sup> 纳米棒中获得了强烈的单带近红外荧光发射, 该波段荧光在深层组织成像方面具有极大应用优势. 基于多声子无辐射弛豫理论和荧光动力学过程, 揭示了脉冲宽度调控的单带近红外荧光的输出机理, 其机理为多声子弛豫辅助的下转换荧光和激光脉宽调制的上转换荧光之间的竞争, 该研究为光谱调控提供了新的理论依据和途径.

**关键词:** NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> 纳米棒, 脉冲宽度, 选择激发, 光谱调控

**PACS:** 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n

**DOI:** 10.7498/aps.65.204205

## 1 引言

近年来, 稀土掺杂的上转换荧光材料在生物医学应用领域表现出强大的优势. 制备和设计高效稀土纳米荧光材料成为国内外研究的热点<sup>[1-4]</sup>. NaYF<sub>4</sub> 晶体是迄今为止人们发现的具有最强上转换发光效率的基质材料之一<sup>[5]</sup>. 新加坡的 Su 等<sup>[6]</sup>, Qian 和 Zhang<sup>[7]</sup>, 加拿大的 Johnson 等<sup>[8]</sup>, 美国的 Nyk 等<sup>[9]</sup>, 以及国内的彭卿和李亚栋<sup>[10]</sup>、Wang 等<sup>[11]</sup>、Zhang 等<sup>[12]</sup> 和郑伟等<sup>[13]</sup> 都致力于合成高效、单分散、小尺寸和水溶性的 NaYF<sub>4</sub> 纳米晶并揭示其光学性能, 取得了丰硕的研究成果. 稀土纳米荧光材料的制备方法很多, 包括溶胶-凝胶法、水热溶剂热法、热分解法、共沉淀法、燃烧法和微乳液法. 其中, 溶剂热法被认为是目前制备尺寸和形貌可控的氟化物上转换纳米颗粒 (UCNPs) 最有效的合成

方法之一<sup>[1,14]</sup>.

然而, 稀土纳米荧光材料在生物医学领域的应用不但要求其颗粒尺寸和形貌可控, 而且对其荧光性质有苛刻的要求. 不仅要求其具有高的上转换荧光强度、可分辨的发光及单一波长激发下颜色可控输出等, 而且为了避免组织过热和提供高的组织穿透深度, 要求激发和发射波长均位于生物光学窗口<sup>[15-17]</sup>.

长期以来, 如何提高稀土纳米荧光材料的发光效率和强度一直是稀土掺杂发光材料研究领域的重大科学难题. 围绕如何增强稀土纳米荧光材料的荧光强度和效率, 研究者们从影响稀土纳米材料荧光效率的内因和外因着手, 提出了许多荧光性能的可控构筑设计包括调节晶相、尺寸、组成、掺杂剂浓度、引入敏化剂和金属表面荧光增强、核-壳结构及增加激发光功率等<sup>[18-24]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51101022)、陕西省青年科技新星项目(批准号: 2015KJXX-33)、陕西省自然科学基金(批准号: 2014JQ1008, 2014JM2-5066)和中央高校基本科研业务费(2013G1121085, 310812152001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xyzhang@chd.edu.cn

2008年,新加坡国立大学Chatterjee等<sup>[25]</sup>在没有特异性键联的情况下将粒径为30 nm左右稀土掺杂的NaYF<sub>4</sub>纳米晶体直接应用于细胞和活体成像.结果表明,细胞成像具有很高的信噪比,活体成像深度可达1 cm.然而,遗憾的是,目前主要应用于活体成像的UCNPs (Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>或Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>共掺杂的氟化物纳米晶体)<sup>[1]</sup>,其激发波长(一般为980 nm)和发射波长(一般为绿色或蓝色)单一,且位于生物组织和水的强吸收区域,光穿透深度较低,过热效应显著<sup>[26]</sup>.

为了克服激发和发射光在生物组织中穿透深度有限的缺陷,寻找新的激发波长和对发射谱进行调控迫在眉睫.2013年,美国Shen等<sup>[26]</sup>率先通过设计构筑NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>核-壳UCNPs,将在800 nm具有强吸收的Nd<sup>3+</sup>离子掺杂在NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>核内,通过敏化剂级联实现了在800 nm激发下UCNPs的光致发光.和980 nm激发相比,800 nm光子具有小的水吸收系数,改善了激发光组织穿透深度和弱化了过热效应.随后,国内的Wang等<sup>[27]</sup>和新加坡的Xie等<sup>[28]</sup>也做了类似的工作,通过空间分离敏化剂Nd<sup>3+</sup>和激活剂Er<sup>3+</sup>,实现了Nd<sup>3+</sup>的高浓度掺杂和敏化剂对激发光的强吸收,输出了与980 nm激发可比拟的上转换荧光强度.接着,中科院化学所Zhong等<sup>[29]</sup>设计了NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er@NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaNdF<sub>4</sub>:Yb核-壳-壳结构,通过核-壳间插入隔离层彻底消除了Nd<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>离子对间的交叉弛豫,获得了强的上转换荧光.在激发光通过5 cm的水光程后,上转换荧光强度为980 nm激发下NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er@NaYF<sub>4</sub>UCNPs荧光强度的125倍.但由于生物组织对短波长荧光的强吸收,在猪肉和裸鼠活体成像中,穿透深度也仅达到1和3 cm.复旦大学的Li等<sup>[30]</sup>以NaGdF<sub>4</sub>作为基质,通过构筑核壳结构UCNPs,实现了800 nm激发的上/下转换双模式成像.在裸鼠活体成像中,上转换模式组织探测深度仅为15 mm,但近红外到近红外(NIR-to-NIR)的下转换荧光在裸鼠的背面甚至可探测.这种双模式成像的设计有效地弥补了UCNPs的缺陷,但对发光中心离子有苛刻的要求.

与此同时,另一个突破性的工作是解决发射谱的调控问题.过渡元素Mn<sup>2+</sup>离子被首次作为“能量转移桥”共掺于Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>和Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>掺杂

的立方相NaYF<sub>4</sub> UCNPs内<sup>[31-33]</sup>.稀土离子的高激发态能量通过Mn<sup>2+</sup>和稀土离子之间的共振能量转移输运到低激发态,在生物光学窗口实现了增强的NIR单带发射<sup>[33]</sup>,但由于没有使用上转换发光效率最高的六方相NaYF<sub>4</sub>作为基质和采用核-壳结构增强荧光,穿透深度也仅达1.5 cm多.

纵观文献,目前对光谱调控的稀土纳米荧光材料基本都是基于核-壳结构设计,制备工序复杂冗长,很难批量生产和产业化.众所周知,一般来说,上转换纳米颗粒的荧光效率要比相应的下转换材料低1—2个数量级.要想进一步扩展稀土纳米材料的实际的医学应用,局限于传统的光谱调控手段,荧光强度很难有新的突破,各种改善荧光强度和穿透深度方法的整合仍然是个挑战性课题.

本研究提出采用简单的溶剂热法一步合成NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>纳米棒,通过656 nm附近光子选择激发Tm<sup>3+</sup>离子,结合激光脉宽调控选择输出上/下转换荧光的新方法.系统研究了脉冲宽度、环境温度、激发功率和激发波长对荧光的调控程度,并进一步揭示了脉冲宽度对光谱调控的机制.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度:99.99%),Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度:99.99%)、硝酸(优级纯)、无水乙醇(分析纯)、油酸(分析纯)和氟化钠(优级纯)均购于国药集团化学试剂有限公司,以上试剂使用前均未进一步提纯.实验中所用水为去离子水.

### 2.2 NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> 纳米棒的制备

稀土硝酸盐溶液的制备:将Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分别溶解在适量稀硝酸中,加热、搅拌,至溶液变成透明的胶状物时,加入定量的去离子水,继续搅拌,直至胶状物质变澄清,配成0.2 mol·L<sup>-1</sup>的Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>硝酸盐溶液作为储备液备用.

NaYF<sub>4</sub>:*x* mol% Tm<sup>3+</sup> (*x* = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5)纳米棒采用溶剂热法制备<sup>[34]</sup>.具体制备过程如下:首先称取0.6 g的NaOH加入烧杯中,加入3.0 mL的去离子水、10 mL的无水乙醇和10 mL的油酸搅拌均匀,然后将3 mL配制好的Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液按照99.5 : *x* (物质的

量比: mol/mol,  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) 的比例加入烧杯中, 于室温下磁力搅拌 30 min, 再加入 4.0 mL 的氟化钠溶液 (1.0 mol/L) 并搅拌均匀. 最后将牛奶状的混合溶液转入 40 mL 反应釜内, 于 200 °C 下水热反应 24 h. 取出反应釜, 自然冷却至室温, 通过乙醇和水离心洗涤数次, 60 °C 真空干燥获得  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  粉末样品待表征与光谱测量.

### 2.3 样品的表征方法

样品结构采用 D/Max2550VB+/PC X 射线衍射仪 (Cu 靶 Ka (40 kV, 40 mA), 波长 0.15406 nm) 进行分析, 扫描速度为 10°/min, 步长 0.1°. 粒子的形貌和尺寸通过日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (加速电压为 160 kV) 进行观察. 光谱学测量在 20—300 K 温度范围内进行. 激发光源为脉冲激光 (Quanta Ray Lab-170-Nd<sup>3+</sup>: YAG, 输出波长 355 nm, 脉冲宽度 2 ns, 脉冲重复频率 10 Hz) 抽运的可调谐染料激光器 (Cobra-Stretch D1800) 和输出波长为 647 nm 的连续光纤激光器. 所用激光染料为 DCM 的乙醇溶液, 激光输出波长范围为 620—680 nm. 样品环境温度由 ARS DE-

202NI 闭循环制冷系统控制 (温度在 20—450 K 范围连续可控). 荧光信号的采集和记录由 CCD 摄谱系统 (PIXIS 100)、焦距为 0.75 m 单光栅单色仪 (SP 2750i) 和 PMT 等完成. TDS 5000 B 数字荧光示波器用于时间域荧光衰减过程的测量记录.

### 3 实验结果与讨论

图 1 (a) 展示了油酸辅助的溶剂热法合成的  $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$  纳米棒的透射电子显微镜 (TEM) 照片. 由 TEM 图片可以看出制备的  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  纳米棒形状、尺寸分布均匀, 长度和直径分别约为 1  $\mu\text{m}$  和 40 nm. 图 1 (b) 为纳米棒的高分辨电子显微镜 (HRTEM) 照片, 测得相邻的晶格条纹间距为 0.52 nm, 对应于  $\text{NaYF}_4$  的 10 $\bar{1}0$  晶面间距. 图 1 (c) 中选区电子衍射 (SAED) 图揭示六方相  $\text{NaYF}_4$  晶体为单晶. 图 1 (d) 展示了 X 射线衍射 (XRD) 谱图, 除了少许反应过量的 NaF 杂质外, 与六方相  $\text{NaYF}_4$  结构的标准卡片 (JCPDS No. 28-1192) 的衍射峰一致. 由于微量掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  离子, XRD 谱各衍射峰没有明显移动. 这与 HRTEM 图和 SAED 图的结果一致.

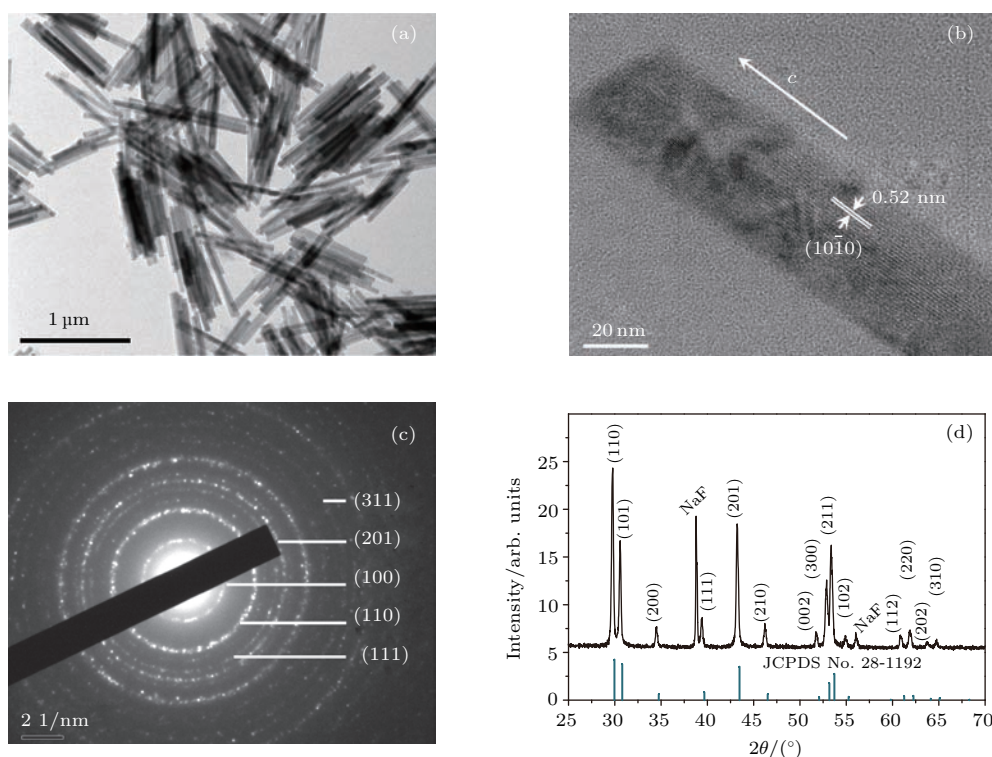


图 1 (a)—(d) 六方相  $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$  纳米棒的 TEM, HRTEM 和 SAED 照片及 XRD 谱图

Fig. 1. TEM (a), HRTEM (b), SAED (c) images and XRD pattern (d) of 0.5 mol%  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{NaYF}_4$  nanorods.



我们知道, 在一个基态吸收(GSA)/激发态吸收(ESA)的上转换过程中, 在激发波长不能同时匹配GSA和ESA的情况下, 当激发波长匹配ESA时, 有利于上转换荧光; 而激发波长匹配GSA时, 则有利于抑制上转换荧光, 促进下转换荧光. 为了满足稀土纳米材料不同应用的需求, 需输出不同波段的荧光, 为此, 我们选择647和656 nm光子分别匹配 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的ESA ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ )和GSA ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ). 图2(a)展示了分别在647和656 nm脉冲激光(10 ns脉宽)激发下掺杂0.5 mol%  $\text{Tm}^{3+}$ 的 $\text{NaYF}_4$ 纳米棒的变温荧光发射谱. 两个发射谱带中心约位于453和800 nm, 分别源于 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级跃迁[35–39]. 具体的相关能级跃迁过程如图2(b)所示[19,35]. 从变温发射谱中可以清楚地观察到: 在656 nm光子共振激发 $^3\text{F}_2$ 能级的条件下, 获得了强烈的单带近红外下转换荧光发射, 而且荧光强度随着环境温度的降

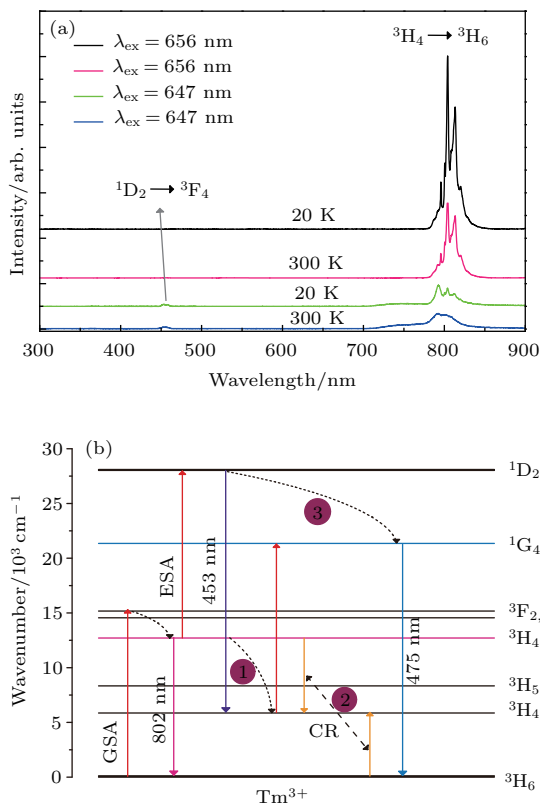


图2 (网刊彩色) (a) 可调谐脉冲激光激发下的 $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$ 纳米棒的变温发射谱, 相应的激发波长和温度在图上已标出; (b)  $\text{Tm}^{3+}$ 的能级和相应的跃迁图

Fig. 2. (color online) (a) Emission spectra of  $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$  nanorods at different temperatures (20 and 300 K) under 655 and 647 nm pulsed laser excitation; (b) the energy levels and transitions diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  ions.

低而剧烈增加. 然而, 在其他条件不变的情况下, 仅当激发波长从656变为647 nm, 非共振激发 $^3\text{F}_2$ 能级条件下, 情况则变得完全不同. 如图2底部的光谱所示, 近红外荧光强度剧烈减小, 而蓝色双光子上转换荧光被成功观察到, 但并不像期望的那样, 在各种温度下, 蓝色荧光都远小于近红外荧光. 而且, 各谱带荧光强度和近红外与蓝色相对荧光强度比率几乎不随环境温度变化而变化. 很容易理解图2中, 在656 nm共振激发下, 下转换近红外荧光强度随环境温度降低而增强, 这是由于无辐射弛豫减小导致的结果. 647 nm非共振激发 $^3\text{F}_2$ 能级时, 荧光强度和相对比率几乎独立于环境温度, 这可能是由于非共振激发主要是激发纳米晶体近表面区域的离子. 而表面的离子由于具有大的声子能量( $\text{OH}^-$ 等), 环境温度的变化对声子能量的变化可以忽略.

为了进一步揭示其电子跃迁机理, 图3分别展示了峰值位于453 nm处蓝色发射和位于802 nm处强近红外发射在不同温度下的激发谱. 可以看出: 上转换和下转换发射的激发峰重心并不重合. 上转换荧光激发谱随环境温度的降低没有表现出明显的谱带窄化现象(图3(a)和图3(b)). 在低温下, 上转换荧光激发谱(图3(a))对应ESA和GSA两个宽带峰隐约可辨, 中心分别在645和656 nm处, 这暗示上转换荧光强度同时依赖于GSA和ESA概率. 相比于室温下的上转换激发谱(图3(b)), 低温下激

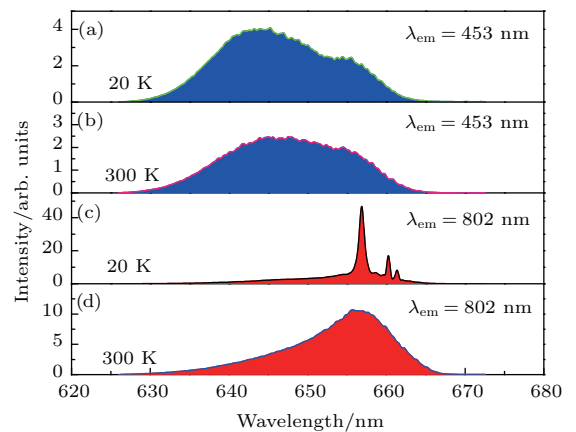


图3 (网刊彩色)  $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$ 纳米晶体在20和300 K温度下的激发谱. 其中, (a), (b) 监控波长位于453 nm的蓝色发射; (c), (d) 监控波长位于802 nm的近红外发射

Fig. 3. (color online) Excitation spectra at the temperatures of 20 and 300 K in  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  nanocrystals. (a), (b) monitoring blue emission at 453 nm; (c), (d) monitoring near-infrared emission at 802 nm.

发谱的激发态吸收峰略向短波方向移动(从647 nm移到645 nm),这可能是由于能级的玻尔兹曼分布受温度影响所致. 下转换荧光激发谱(图3(c)和图3(d))随环境温度的降低,均匀展宽减小,在宽带背景上出现了3个强而锐吸收峰,分别位于656, 658和659 nm处(图3(c)). 和上转换激发谱(图3(a)和图3(b))比较,下转换激发谱重心向长波方向移动,荧光强度强烈地依赖于激发波长和环境温度,最佳激发波长在656 nm附近.

考虑到 $^1D_2$ 能级的中间态 $^3H_4$ 能级布局的耗时问题,图4展示了激发光分别为连续(CW)和脉冲激光时,在647 nm激发下 $NaYF_4:Tm^{3+}$ 纳米颗粒的发射谱(656和355 nm脉冲激光激发下的发射谱仅作为分析参考). 有趣的是,在连续和脉冲激光激发下, $NaYF_4:Tm^{3+}$ 纳米颗粒表现了不同的发射特性. 在647 nm CW激光非共振激发 $^3F_2$ 能级条件下,源自于 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的蓝色上转换荧光和源自于 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 的近红外下转换荧光同时被获得,而在10 ns脉宽的脉冲激光非共振激发下,源自于 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 的蓝色上转换荧光占总荧光强度不到5%和源自于 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的蓝色上转换荧光完全缺失,而源自于 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 的近红外下转换荧光却保持了连续激光激发下的强度. 进一步调节激发波长到656 nm,即与 $^3F_2$ 能级共振,则在同样脉冲激光激发下条件下,弱的蓝色上转换荧光被进一步抑制甚至不能被观察,而近红外下转换荧光进一步增强且斯托克斯能级劈裂明显. 综上所述,延长激光脉宽比变换激光波长更能有效地调制光谱输出色彩.

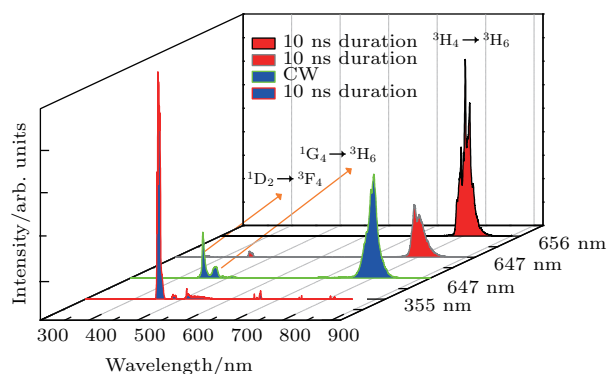


图4 (网刊彩色) 不同激发波长和激光脉宽激发条件下 $NaYF_4:0.5 \text{ mol}\% \text{ Tm}^{3+}$ 纳米棒的室温发射谱,激发功率为10 mW

Fig. 4. (color online) Room temperature emission spectra excited at the CW and pulse laser with different excitation wavelengths in  $NaYF_4:0.5 \text{ mol}\% \text{ Tm}^{3+}$  nanocrystals, the excitation power is 10 mW.

为了更好地理解激光脉宽和 $^3H_4$ 及 $^1D_2$ 能级布局的关系,我们测试了647 nm光子激发下激光功率和荧光强度的关系,如图5所示. 对于上转换发光过程,上转换发光强度 $I_{UC}$ 和激发光强度 $I_{Pump}$ 的关系<sup>[40]</sup>可表示为

$$I_{UC} \propto I_{Pump}^n, \quad n = 2, 3, \dots, \quad (1)$$

其中, $n$ 代表每发射一个光子所吸收的光子数目. 对(1)式两边取对数作图,曲线的斜率即为 $n$ 值. 对图5中数据点进行拟合,可知对应于 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的斜率分别是1.98和1.01,暗示蓝色上转换荧光为双光子过程,符合ESA过程,而近红外荧光为一步斯托克斯荧光. 结合图2(b)展示的 $Tm^{3+}$ 离子能级图,推测可能的上转换机理如下所述: 首先,647 nm激光光子在声子辅助下从 $^3H_6$ 能级跃迁到 $^3F_2$ 能级. $^3F_2$ 能级是个非稳态,离子从 $^3F_2$ 态无辐射弛豫到达 $^3H_4$ 态. 而 $^3H_4$ 态是个亚稳态,居于 $^3H_4$ 态的离子可以继续吸收光子到达 $^1D_2$ 态,或者发射近红外光子弛豫到基态. 从 $^1D_2$ 能级的布局过程可以看出,在一个激光脉冲激发下,布局 $^1D_2$ 能级需要激光脉冲持续时间同时大于 $^3F_{2,3}$ 态无辐射弛豫时间和 $^3H_4$ 能级荧光辐射时间. 反之,激光脉宽越小, $^3H_4$ 能级辐射弛豫概率越大;单脉冲激光功率密度越小,越有利于抑制 $^3H_4$ 能态离子ESA上转换布局 $^1D_2$ 能级,促进单带近红外发射. 理论上,当656 nm脉冲激光共振激发 $^3F_2$ 能级时, $^1D_2$ 能级的布局要途径 $^3F_{2,3}$ 能级无辐射弛豫到 $^3H_4$ 这一中间能级,最终完成ESA,这一过程是耗时和滞后的.  $NaYF_4$ 基质声子能量大约 $350 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[41]</sup>, $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_4$ 的能级间隔大约 $1640 \text{ cm}^{-1}$ ,从 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_4$ 跃迁需要伴随发射5个声子. 依据多声子无辐射弛豫理论,弛豫时间远大于10 ns脉宽,这导致在10 ns脉冲时间内, $^3H_4$ 能级未来得及被布局. 另一方面,656 nm激光光子能量也不能完全匹配 $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ 的ESA,完成ESA需声子协助. 因此,几乎空置的 $^3H_4$ 能级耦合小的吸收概率( $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ),使得布局上转换 $^1D_2$ 荧光能级异常困难,上转换蓝色荧光似乎不能被获得. 然而,事实上,当增大激发功率到一定阈值,即使在656 nm,10 ns脉冲激光激发下,仍有弱的蓝色上转换荧光伴随近红外发射,这可能源于纳米材料表面高能声子参与无辐射弛豫的结果.

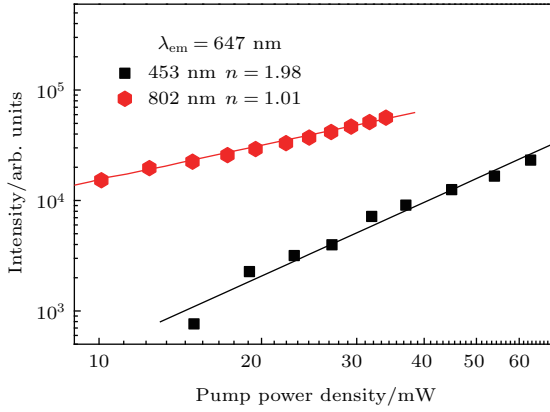
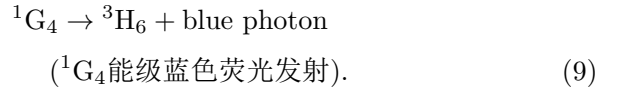
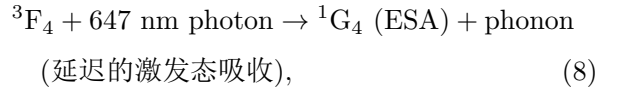
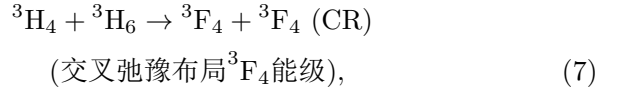
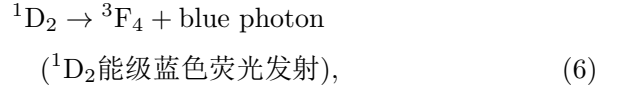
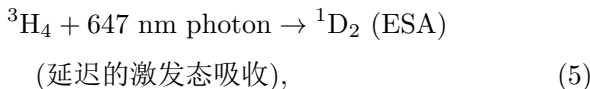
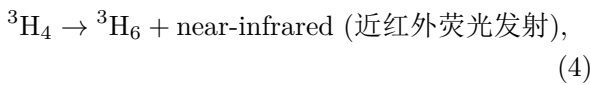
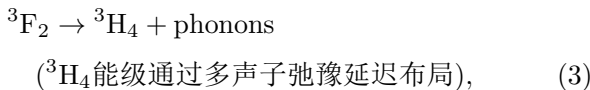
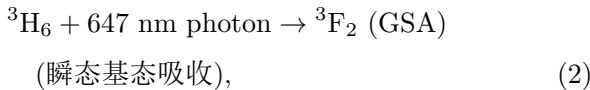


图5 (网刊彩色) 647 nm 脉冲激光激发下 NaYF<sub>4</sub>:0.5 mol% Tm<sup>3+</sup> 纳米棒中蓝色和近红外荧光发射强度与激发光功率的关系

Fig. 5. (color online) Log-log plots of blue emission and near-infrared emission intensities as a function of excitation power densities with 647 nm excitation from NaYF<sub>4</sub>:0.5 mol% Tm<sup>3+</sup> nanorods.

注意到在连续激光激发下, 出现了新的源自于<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的蓝色荧光辐射(图4). 其可能的上转换机理有三种: 一是经ESA到达<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级的离子部分无辐射弛豫到<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级; 二是经<sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>无辐射弛豫到<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级的离子部分继续无辐射弛豫到<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级, 再从<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级ESA到达<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级; 三是通过<sup>3</sup>H<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>+<sup>3</sup>F<sub>4</sub>交叉弛豫完成<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级布局, 再从<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级ESA到达<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级. 为了确认<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的布局机理, 我们采用355 nm激光直接激发离子从<sup>3</sup>H<sub>6</sub>到<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级, 展示于图4中. 显然, 355 nm激发下, 发射谱主要为源自于<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级的跃迁, 即由于大的能级间隔(6655 cm<sup>-1</sup>), 从<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>的无辐射弛豫概率几乎可以忽略. 基于同样的理由, 我们可以推出从<sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级的无辐射弛豫概率由于大的能级间隔(6843 cm<sup>-1</sup>)同样可以忽略. 因此, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的布局应该主要通过交叉弛豫<sup>3</sup>H<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>+<sup>3</sup>F<sub>4</sub>完成. 相应的上转换机理可用以下关系式表示:



因此, 647 nm CW激光非共振抽运<sup>3</sup>F<sub>2</sub>能级时, 位于基态能级<sup>3</sup>H<sub>6</sub>上的粒子通过GSA过程跃迁至<sup>3</sup>F<sub>2</sub>能级, <sup>3</sup>F<sub>2</sub>能级上的粒子迅速无辐射弛豫至<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级. <sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级上的离子辐射跃迁至<sup>3</sup>H<sub>6</sub>能级或者ESA到<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级或者通过交叉弛豫布局<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级, 最终ESA布局蓝色荧光能级<sup>1</sup>G<sub>4</sub>导致荧光发射.

荧光的动力学过程是探索电子跃迁、布局和稀土离子局域环境的探针. 图6展示的是在656 nm脉冲激光高功率密度激发下, NaYF<sub>4</sub>:0.05 %Tm纳米晶体中源自于Tm<sup>3+</sup>离子<sup>1</sup>D<sub>2</sub>和<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级的荧光衰减曲线. 显然, 源自于<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级的近红外荧光寿命远大于源自于<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级的蓝色荧光的寿命. 而且, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级荧光的衰减曲线展示了典型的双指数形式, 在各种温度下的衰减曲线可以很好地用表达式(10)式进行拟合:

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (10)$$

其中A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>分别代表振幅权重. 平均寿命可以表示如下:

$$\bar{\tau} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (11)$$

而<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级荧光衰减曲线在各种温度下可以很好地用单指数拟合. 通常, 在纳米晶体内, 双指数衰减曲线的长部和短部分别代表源自于纳米晶核内部离子的荧光衰减和近表面区域离子的荧光衰减. 然而, 上转换荧光衰减曲线却表现出单指数形式, 其荧光寿命量级和<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级荧光衰减曲线短部量级一致, 这暗示上转换荧光很可能源自于纳米晶近表面区域的发光离子, 这与前面光谱分析的结果一致. 即居于纳米晶体表面的离子, 由于表面具有高声子基团, 导致了更大的无辐射弛豫概率和短的弛豫时间. 相比核内区域离子, 表面态离子更容易较快地弛豫到<sup>3</sup>H<sub>4</sub>态, 随后被激发到<sup>1</sup>D<sub>2</sub>态.

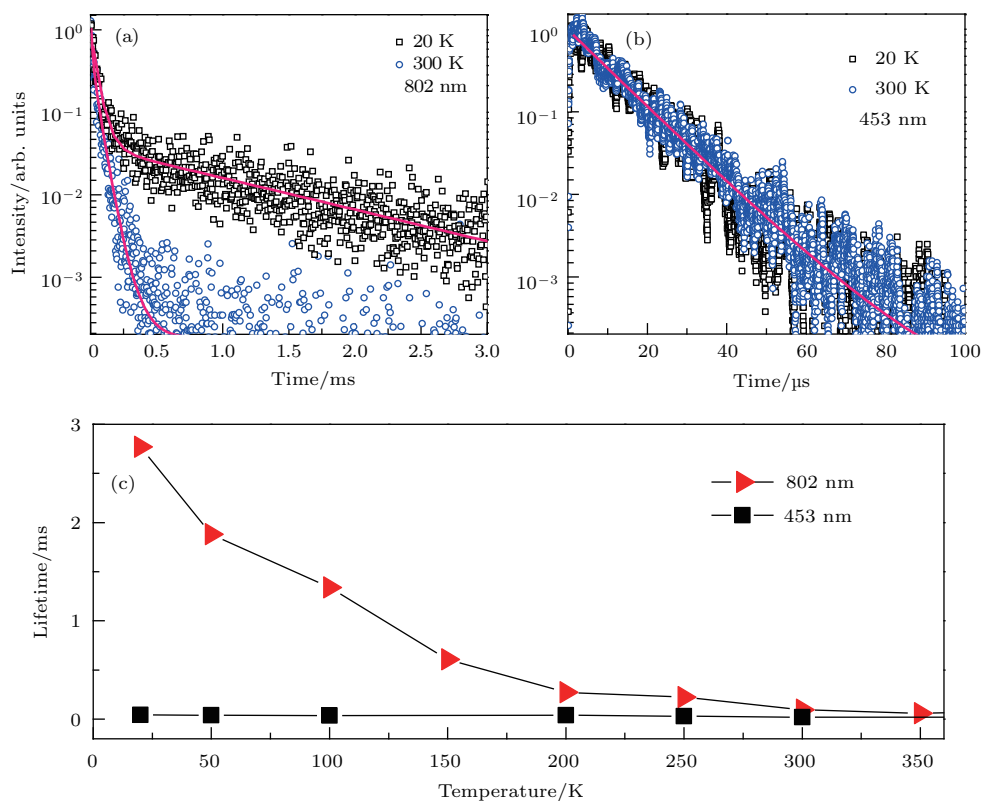


图6 (网刊彩色) (a), (b) 656 nm 脉冲激光激发下, NaYF<sub>4</sub>:0.05 mol% Tm<sup>3+</sup> 中源自激发态能级 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> 的荧光衰减曲线; (c) 蓝色和近红外发射荧光寿命随温度的依赖关系; 测量蓝色荧光和近红外荧光寿命的激发功率分别为 40 和 10 mW

Fig. 6. (color online) (a), (b) Temporal evolution from <sup>3</sup>H<sub>4</sub> and <sup>1</sup>D<sub>2</sub> excited states of the Tm<sup>3+</sup> in NaYF<sub>4</sub>: 0.05 mol% Tm<sup>3+</sup> nanorods at the temperatures of 20 and 300 K upon pulsed excitation at 656 nm; (c) dependence of luminescence lifetimes on the ambient temperatures. The excitation powers of measuring the blue and red luminescence are 40 and 10 mW, respectively.

随环境温度降低, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级荧光寿命剧烈增加, 而 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级荧光寿命基本保持不变. 荧光寿命对温度的变化关系暗示上转换荧光离子居于一种对温度响应迟钝的环境, 而下转换荧光离子则居于一种相对有序对环境温度变化敏感的局域环境. 因此, 这支持了上转换荧光主要源自于近纳米颗粒表面区域离子的结论.

图 7 展示了在两种波长激发下, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的荧光寿命与激发波长的关系. 对比两种激发波长下 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的荧光寿命, 不难发现, 647 nm 激发下 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级荧光寿命远小于 656 nm 共振激发 <sup>3</sup>F<sub>2</sub> 能级时的荧光寿命. 荧光寿命的倒数可表示为<sup>[42]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = W_{RD} + W_P + W_E \quad (12)$$

其中  $W_{RD}$  代表辐射跃迁,  $W_P$  代表多声子弛豫,  $W_E$  代表能量转移概率.

<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级到下能级的间隔为 6400 cm<sup>-1</sup>, NaYF<sub>4</sub> 基质声子能量约为 350 cm<sup>-1</sup>. 因此, 居于

纳米晶体核内的发光离子其多声子弛豫概率几乎可以忽略. 在低掺杂浓度为 0.1 mol% 的样品中, 能量转移概率也可以忽略. 因此, 在晶核内部, 一个长的荧光寿命被获得. 而居于纳米颗粒近表面区域的离子由于表面吸附的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 高能声子基团 (1500 cm<sup>-1</sup>) 及各种缺陷中心, 声子弛豫和能量转移概率都不可忽略, 甚至占到绝对优势而淬灭荧光. 因此, 表面态的离子往往具有短的寿命. 由此推断在 656 nm 共振激发 <sup>3</sup>F<sub>2</sub> 能级时, 主要激发核内的稀土离子, 此环境对温度响应敏感, 导致荧光强度和寿命随环境温度降低而增大, 而由于 <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 小的无辐射弛豫概率, 上转换荧光几乎不能被观察. <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级荧光寿命的快速衰减部分主要源于纳米颗粒表面的 Tm<sup>3+</sup> 的荧光辐射弛豫, 而荧光慢速衰减部分则主要来源于位于纳米颗粒内晶相环境中 Tm<sup>3+</sup> 的荧光辐射弛豫. 而在 647 nm 激发下, 则主要激发了纳米晶近表面区域的离子. 此时, 恰恰由于表面态离子具有高声子能量,



使得 ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_4$ 具有较短的无辐射弛豫时间,同时,647 nm光子能量很好地匹配于 ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ 的ESA,因此获得了较强的上转换荧光.

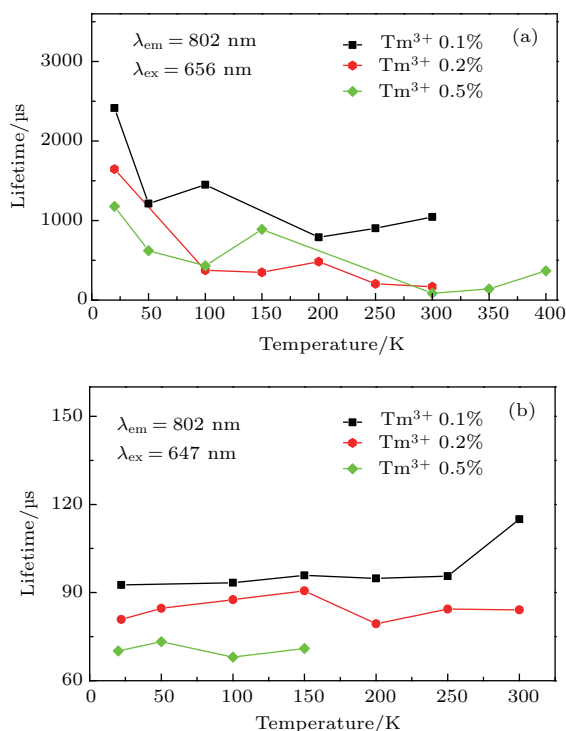


图7 (网刊彩色) 在不同脉冲激发波长和 $Tm^{3+}$ 掺杂浓度条件下, 荧光寿命随环境温度的变化关系 (a) 激发波长为656 nm; (b) 激发波长为647 nm

Fig. 7. (color online) Dependence of luminescence lifetimes of the emission at 802 nm in different doping contents of  $Tm^{3+}$  from  $NaYF_4$  nanorods on the ambient temperatures. The pulsed excitation wavelengths with 10 ns duration are 656 nm and 647 nm in (a) and (b), respectively.

在图6和图7中, 我们发现随着 $Tm^{3+}$ 掺杂浓度的增大,  ${}^3H_4$ 能级的荧光寿命剧烈减小. 这是由于 $Tm^{3+}$ 能级结构具有强烈的对称性(图2(b)), 随着 $Tm^{3+}$ 掺杂浓度的增加, 交叉弛豫 ${}^3H_4+{}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4+{}^3F_4$ (图2(b))概率增大, 这使得荧光寿命表达式(12)式中第三项能量转移概率 $W_E$ 增大, 导致荧光寿命剧烈减小. 我们知道, 在 $Tm^{3+}$ 掺杂的荧光材料中, 荧光淬灭浓度一般小于0.5 mol% [2]. 而在656 nm共振激发时,  ${}^3H_4$ 能级荧光寿命随温度升高, 表现出明显的热淬灭, 即(12)式中, 第二项多声子弛豫概率 $W_P$ 随温度升高而增大, 导致荧光寿命减小. 647 nm激发下, 表面激发离子由于具有大的声子效应, 使温度变化引起的声子变化效应完全可以忽略不计, 因此, 荧光寿命基本独立于环境温度. 荧光动力学分析的结果进一

步支持了脉宽和环境温度对频域光谱调控的物理机制.

## 4 结 论

基于频域和时域光谱学分析研究了 $Tm^{3+}$ 掺杂的 $NaYF_4$ 纳米晶体的荧光特性与激发波长、抽运功率、环境温度和激光脉冲宽度的依赖关系. 研究表明: 室温条件下, 在短脉冲、高功率激光激发下声子辅助的ESA上转换过程中, 上转换荧光主要源自于纳米颗粒近表面区域的离子, 此时, 激光波长调至和激发态共振吸收一致时有利于进一步增强蓝色上转换荧光. 而长脉冲低功率且低温共振激发基态时, 有利于抑制蓝色上转换荧光而获得强烈单带近红外荧光. 相比于激发波长、功率和环境温度, 荧光调控更多地依赖于激光脉宽. 基于不同能级布局延迟机理, 通过控制合适脉冲宽度, 可以选择输出单带 ${}^3H_4$ 能级近红外荧光和调节近红外与蓝色荧光的相对比率, 该机理为光谱调控提供了新的维数和途径.

## 参考文献

- [1] Feng W, Zhu X J, Li F Y 2015 *NPG Asia Mater.* **5** e75
- [2] Haase M, Schafer H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5808
- [3] Ding Y, Gu J, Zhang Y W, Sun L D, Yan C H 2012 *Sci. Sin.: Technol.* **42** 1 (in Chinese) [丁祎, 顾均, 张亚文, 孙聆东, 严纯华 2012 中国科学: 技术科学 **42** 1]
- [4] Li C X, Lin J 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 6831
- [5] Kramer K W, Biner D, Frei G, Gudel H U, Hehlen M P, Luthi S R 2004 *Chem. Mater.* **16** 1244
- [6] Su Q Q, Han S Y, Xie X J, Zhu H M, Chen H Y, Chen C K, Liu R S, Chen X Y, Wang F, Liu X G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 20849
- [7] Qian H S, Zhang Y 2008 *Langmuir* **24** 12123
- [8] Johnson N J, Korinek A, Dong C, van Veggel F C J M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11068
- [9] Nyk M, Kumar R, Ohulchanskyy T Y, Flask C A, Prasad P N 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1
- [10] Peng Q, Li Y D 2009 *Sci. China B: Chem.* **39** 1028 (in Chinese) [彭卿, 李亚栋 2009 中国科学 B辑 **39** 1028]
- [11] Wang Y F, Sun L D, Xiao J W, Feng W, Zhou J C, Shen J, Yan C H 2012 *Chem. Eur. J.* **18** 5558
- [12] Zhang F, Che R C, Li X M, Yao C, Yang J P, Shen D K, Hu P, Li W, Zhao D Y 2012 *Nano Lett.* **12** 2852
- [13] Zheng W, Tu D T, Liu Y S, Luo W Q, Ma E, Zhu H M, Chen X Y 2014 *Sci. Sin.: Chim.* **44** 168 (in Chinese) [郑伟, 涂大涛, 刘永升, 罗文钦, 马恩, 朱浩森, 陈学元 2014 中国科学: 化学 **44** 168]

- [14] Gai S L, Li C X, Yang P P, Lin J 2014 *Chem. Rev.* **114** 2343
- [15] Sun L D, Wang Y F, Yan C H 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1001
- [16] Chen G Y, Yang C H, Prasad P N 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1474
- [17] Li X M, Zhang F, Zhao D Y 2013 *Nano Today* **8** 643
- [18] Zheng H R, Gao D L, Fu Z X, Wang E K, Lei Y, Tuan Y, Cui M 2011 *J. Lumin.* **131** 423
- [19] Xu C L, Wang J G, Zhang X Y 2015 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **31** 2183 (in Chinese) [徐春龙, 王晋国, 张翔宇 2015 物理化学学报 **31** 2183]
- [20] Sun J S, Li S W, Shi L L, Zhou T M, Li X P, Zhang J S, Cheng L H, Chen B J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 243301 (in Chinese) [孙佳石, 李树伟, 石琳琳, 周天民, 李香萍, 张金苏, 程丽红, 陈宝玖 2015 物理学报 **64** 243301]
- [21] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Shi P, Li L, Ling Y W 2013 *Dalton Trans.* **42** 1834
- [22] Zhang X Y, Wang M Q, Ding J J, Gao D L, Shi Y H, Song X H 2012 *Crystengcomm* **14** 8357
- [23] Yang J Z, Qiu J B, Yang Z W, Song Z G, Yang Y, Zhou D C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 138101 (in Chinese) [杨健芝, 邱建备, 杨正文, 宋志国, 杨勇, 周大成 2015 物理学报 **64** 138101]
- [24] Gao D L, Tian D P, Zhang X Y, Gao W 2016 *Sci. Rep.* **6** 22433
- [25] Chatterjee D K, Rufaihaha A J, Zhang Y 2008 *Biomaterials* **29** 937
- [26] Shen J, Chen G, Vu A M, Fan W, Bilsel O S, Chang C C, Han G 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 644
- [27] Wang Y F, Liu G Y, Sun L D, Xiao J W, Zhou J C, Yan C H 2013 *ACS Nano* **7** 7200
- [28] Xie X J, Gao N Y, Deng R R, Sun Q, Xu Q H, Liu X G 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12608
- [29] Zhong Y T, Tian G, Gu Z J, Yang Y J, Gu L, Zhao Y L, Ma Y, Yao J N 2014 *Adv. Mater.* **26** 2831
- [30] Li X M, Wang R, Zhang F, Zhou L, Shen D K, Yao C, Zhao D Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 3536
- [31] Gao D L, Zhang X Y, Gao W 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9732
- [32] Tian D P, Gao D L, Chong B, Liu X Z 2015 *Dalton Trans.* **44** 4133
- [33] Wang J, Wang F, Wang C, Liu Z, Liu X G 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 10369
- [34] Gao D L, Zhang X Y, Gao W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033505
- [35] Gao D L, Tian D, Xiao G, Chong B, Yu G, Pang Q 2015 *Opt. Lett.* **40** 3580
- [36] Zhang X Y, Gao D L, Li L 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 123528
- [37] Gao D L, Zheng H R, Tian Y, Cui M, Lei Y, He E J, Zhang X S 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 7694
- [38] Gao D L, Tian D P, Chong B, Li L, Zhang X Y 2016 *J. Alloys Compd.* **678** 212
- [39] Zheng H R, Gao D L, Zhang X Y, He E J, Zhang X S 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 3506
- [40] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U, Hehlen M P 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
- [41] Wang F, Liu X 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 976
- [42] Pan Z, Morgan S H, Dyer K, Ueda A, Liu H 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8906

# Luminescence selective output characteristics tuned by laser pulse width in $\text{Tm}^{3+}$ doped $\text{NaYF}_4$ nanorods\*

Zhang Xiang-Yu<sup>1)†</sup> Wang Jin-Guo<sup>1)</sup> Xu Chun-Long<sup>1)</sup> Pan Yuan<sup>1)</sup> Hou Zhao-Yang<sup>1)</sup>  
Ding Jian<sup>1)</sup> Cheng Lin<sup>1)</sup> Gao Dang-Li<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

<sup>2)</sup> (College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

( Received 16 May 2016; revised manuscript received 23 July 2016 )

## Abstract

The variations in material composition, phase and structure can provide a useful tool for tuning emission colour, but the controlling of the emission colour in a material, with a composition fixed, remains to be a daunting challenge. In this work, we systematically study the luminescence selective output characteristics of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{NaYF}_4$  nanorods, and also the dependences of fluorescence output on pulse duration, excitation wavelength, pump power, and ambient temperature. The results show that the color of output light is strongly dependent on laser pulse duration compared with other factors. The temperature dependent luminescence of the nanorods shows very different behaviors with short-pulse laser excitation from those of continuous wave (CW) laser. When the pulse laser at 656 nm is employed, the emission spectra from  $\text{NaYF}_4:0.5 \text{ mol\% Tm}^{3+}$  nanorods at the different temperatures are dominated by near-infrared (NIR) luminescence about 800 nm accompanied with weak blue luminescence, giving rise to nearly spectrally-pure NIR emissions at 20 K. When the pulse laser is replaced by CW laser, blue double emissions at 453 and 478 nm with the same order of magnitude of NIR luminescence can be clearly detected at room temperature. The key mechanism responsible for colour-tunable emission can be explained in terms of the population process of luminescence level, in which the different luminescence level populations need different time intervals. Considering excited-state absorption (ESA) for a particular  $^1\text{D}_2$  energy level, there needs an extra step of  $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_4$  multiphonon nonradiation relaxation process to populate the  $^3\text{H}_4$  state and subsequently pump its  $^1\text{D}_2$  state for blue emission. Therefore, the pulse width should be longer than nonradiation relaxation time of  $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_4$  to comply with the ESA, while the nonradiation relaxation time can further be tuned by controlling ambient temperature. We show that the variation of the excitation power leads to interesting change in the upconversion (UC) decay curve. We focus our attention on the excitation wavelength dependences of  $^3\text{H}_4$  and  $^1\text{D}_2$  emission lifetimes in order to validate the population mechanism of luminescence level. We demonstrate that the  $^3\text{H}_4$  luminescence time depends on excitation wavelength, while  $^1\text{D}_2$  emission lifetime nearly keeps constant when varying the excitation wavelength. Based on multi-phonon relaxation theory and time-resolved photoluminescence studies, it is indicated that the UC luminescence under short-pulse laser excitation mainly originates from the ions at/near the surface, while downconversion is mainly from the ions in the core for  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  nanorods. The single-band NIR luminescence output by changing the pulse width and excitation wavelength provides an insight into the controlling of the population processes of luminescent levels and offers a versatile approach to tuning the spectral output.

**Keywords:**  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  nanorods, pulse width, selective excitation, spectral tuning

**PACS:** 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n

**DOI:** 10.7498/aps.65.204205

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51101022), the Plan Project of Youth Science and Technology New Star of Shaanxi Province, China (Grant No. 2015KJXX-33), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2014JQ1008, 2014JM2-5066), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 2013G1121085, 310812152001).

† Corresponding author. E-mail: [xyzhang@chd.edu.cn](mailto:xyzhang@chd.edu.cn)