

# 纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 Tm(0.35)Yb(5) : FOV 的上转换发光

陈晓波<sup>1</sup>, 王亚非<sup>1</sup>, Naruhito Sawanobori<sup>3</sup>, 杨国建<sup>1</sup>, 崔建生<sup>1</sup>,  
何琛娟<sup>1</sup>, 陈志坚<sup>2</sup>, 刘大禾<sup>1</sup>, 彭芳麟<sup>1</sup>, 宋增福<sup>2</sup>

1. 应用光学北京市重点实验室, 北京师范大学物理系和分析测试中心, 北京 100875
2. 北京大学物理学院, 北京 100871
3. Sumita Optical Glass, Inc., 4-7-25 Harigaya, Urawa, Saitama, 338, Japan

**摘要** 研究了纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 Tm(0.35)Yb(5) : FOV 在 975 nm 半导体激光激发下的上转换发光。发现了位于 363.6, (462.6, 477.0), 648.7, (699.7, 680.7)和(777.6, 800.7 nm)的几条上转换发光线, 它们是 Tm<sup>3+</sup> 离子的<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 和<sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的荧光跃迁。为了确认它们的上转换机理, 还测量了上转换发光强度 *F* 随 975 nm 泵浦激光功率 *P* 改变的双对数曲线, 结果证实了<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级的上转换发光部分是五光子上转换发光, 而<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级和<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 能级的上转换发光则是三光子和双光子上转换发光。

**关键词** 上转换发光; Tm<sup>3+</sup> 离子; 纳米相氟氧化物玻璃陶瓷

**中图分类号:** O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1730-04

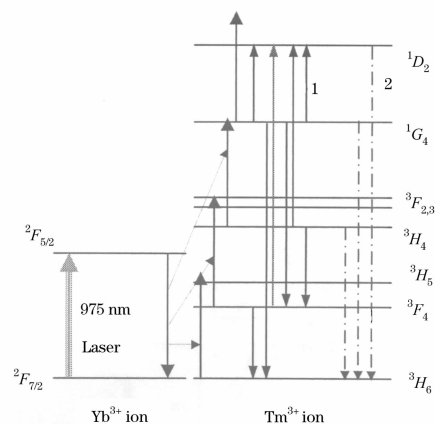
## 引言

多光子上转换一直以来被认为是获得有效的可见或紫外激光的有希望的途径<sup>[1, 2]</sup>, 而且已经实现的可见上转换激光获得了比谐波产生技术更高的激光效率。到目前为止, 上转换已经实现了在彩色显示<sup>[3]</sup>、红外激光探测<sup>[4]</sup>、成像、生命科学应用、激光<sup>[5]</sup>、光学数据存储和温度传感器等的一系列的应用。而提高上转换的效率一直是上转换研究和应用的关键问题<sup>[6-10]</sup>。引入 Yb<sup>3+</sup> 离子作为敏化中心可以较大提高稀土离子激活中心的上转换发光强度<sup>[10-12]</sup>, 而且大约 1 μm 的工作波长又有通用的商用高功率激光器件作为泵浦源。然而, 这种敏化增强的机理和应用仍然留待科学界对其的充分研究<sup>[12]</sup>, 希望在获得有效的上转换敏化的同时不引起显著的荧光猝灭<sup>[1]</sup>, 从而获得上转换发光的较大增强。另外, Tm<sup>3+</sup> 离子是一种倍受瞩目的光学激活中心, 它打开了同时输出蓝色和紫外激光之门<sup>[12-16]</sup>, 对它的深入研究是很有意义的。我们在此文研究了纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 Tm(0.35)Yb(5) : FOV 里 Yb<sup>3+</sup> 敏化 Tm<sup>3+</sup> 的紫外和可见上转换发光, 透彻地分析了它的上转换机理。

## 1 吸收光谱

我们用分光光度计(Shimadzu, UV-365)测量了 Tm

(0.35)Yb(5) : FOV 的吸收光谱, 实验观察到了一系列很锐的吸收峰, 容易指出它们依次是(1 690, 1645 nm) <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, (1 209, 1 126 nm) <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>, (789.0, 775.0 nm) <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, (697.0, 681.0 nm) <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>3</sub>, 657.0 nm <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, 和462.5 nm <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 的吸收跃迁。图 1 给出了 Tm<sup>3+</sup> 离子和 Yb<sup>3+</sup> 离子的能级结构<sup>[1, 14]</sup>。



**Fig. 1** Schematic diagram of upconversion process and energy level structure of Tm(0.35)Yb(5) : FOV nanophase oxyfluoride vitroc ceramics

1: Represent energy transfer; 2: Represent fluorescence

收稿日期: 2007-05-11, 修订日期: 2007-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10674019)资助

作者简介: 陈晓波, 1963 年生, 北京师范大学分析测试中心教授

e-mail: xbchen@bnu.edu.cn

## 2 实验装置

我们用一个带双单色仪的荧光光谱仪(JY-ISA, Fluorolog-Tau-3)测量了上转换转换发光和 Stokes 荧光光谱。一个 975 nm 的连续半导体激光被用来测量上转换光谱。激光束被一个透镜组聚焦在样品里。荧光的观察方向是垂直于泵浦激光的入射方向。实验条件保持不变以确保所有样品的所有曲线的上转换发光的相对强度可以比较。测量 Stokes 荧光光谱的时候,一个氙灯被用来作为泵浦源。测量上转换发光和 Stokes 荧光的两种实验状态可以手动的加以精确的可重复的调整。

## 3 STOKES 荧光光谱

我们首先测量了纳米相氟氧化物玻璃陶瓷 Tm(0.35)Yb(5):FOV 的激发谱和发射谱。固定荧光接收波长在 800.7, 479.0 和 451.7 nm, 依次改变激发波长从 406~770 nm, 从 250~472 nm 和从 250~400 nm, 相应地测量了 $^3H_4$ ,  $^1G_4$  和  $^1D_2$  能级的激发谱。所测得的激发谱结果显示其存在(697.0, 680.7 nm)  $^3H_6 \rightarrow ^3H_3$ , 656.9 nm  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ , (473.0, 462.7 nm)  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ , 和 357.5 nm  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$  的几个激发谱峰, 它们与吸收光谱是吻合得很好的。当光源的波长固定在 $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$  和  $^3H_6 \rightarrow ^3H_3$  的吸收波长 357.5, 462.7, 656.9 和 680.7 nm 的时候, 我们测量了 $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_2$  和  $^3H_3$  能级的光致发射光谱。测量所得的光致荧光有 363.7 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ , 451.7 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ , 479.0 nm  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , 651.3 nm  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  和 801.9 nm  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的荧光跃迁。

## 4 上转换光谱

我们测量了在 975 nm 激光激发下 Tm(0.35)Yb(5):FOV 的 220~870 nm 波长范围的上转换发光光谱, 结果列于图 2。可以看出存在丰富的上转换发光线。通过与吸收光谱、光致发光光谱和能级结构的比较可以指出这些上转换发光线的归属<sup>[1, 14]</sup>。结果发现了几条位于 363.6(462.6, 477.0), 648.7(699.7, 680.7) 和 (777.6, 800.7 nm) 的上转换荧光, 可以指出它们是  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3H_3 \rightarrow ^3H_6$  和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的荧光跃迁。在图 1 中给出了上转换过程的示意图。

为了更好地理解上转换机理, 我们从 816~73 mW 逐点改变泵浦激光功率, 仔细测量了上转换发光强度  $F$  随 975 nm 泵浦激光功率  $P$  的双对数变化, 其结果如图 3 的双对数  $\log F \sim \log P$  变化关系所示。图中信号强度由光谱峰包络线和基线之间的积分面积来代表。用最小平方拟合办法来获取双对数  $\log F \sim \log P$  曲线的斜率。我们发现(777.6, 800.7 nm)  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光的  $\log F \sim \log P$  曲线的斜率为 1.62, 这点说明了(777.6, 800.7 nm)  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光是双光子上转换过程; 而(477.0, 462.6 nm)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  上

转换发光的  $\log F \sim \log P$  曲线的斜率为 2.36, 这点说明了(477.0, 462.6 nm)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光是三光子上转换过程。另外, 我们发现紫外 363.6 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光的  $\log F \sim \log P$  曲线的斜率为 3.21, 这点说明了 363.6 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光是四光子或五光子上转换过程<sup>[17]</sup>。

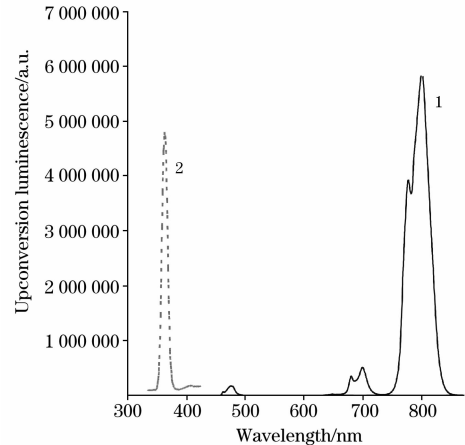


Fig. 2 Upconversion luminescence spectra of Tm(0.35)Yb(5):FOV induced by 975 nm diode laser. The dash line is amplified by a factor of 300

1: Tm(0.35)Yb(5):FOV; 2: Tm(0.35)Yb(5):FOV \* 300

## 5 上转换机理

最后, 我们来讨论在 975 nm 半导体激光激发下 Tm(0.35)Yb(5):FOV 的上转换机理<sup>[6, 7]</sup>。

我们知道 Tm(0.35)Yb(5):FOV 里  $Yb^{3+}$  离子的浓度很高, 导致了很强的  $Yb^{3+}$  离子到  $Tm^{3+}$  离子的能量传递。由于 Tm(0.35)Yb(5):FOV 里  $Yb^{3+}$  离子的  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  吸收波长位于 975 nm, 它完全是与 975 nm 半导体激光共振的, 同时也是完全不与  $Tm^{3+}$  离子的基态吸收共振的; 由于能量传递对能量失配是不敏感的, 而光子吸收却是对能量失配很灵敏的, 所以, 完全不存在起源于  $Tm^{3+}$  离子  $^3H_6$  能级的单光子基态吸收。而  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+})\}$  能量传递所释放的能量大约是 1 006 nm( $9\ 941\ cm^{-1}$ )<sup>[18]</sup>, 因此就存在很强的  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^3H_6(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_5(Tm^{3+})\}$  第一步能量传递, 因为  $Tm^{3+}$  离子基态的布居数很大、 $^3H_6(Tm^{3+})$  和  $^3H_5(Tm^{3+})$  能级间张量算子  $U^1$  的约化矩阵元很大<sup>[1]</sup>、和能量失配是  $1\ 545\ cm^{-1}$ 。进而, 也存在很强的  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_2(Tm^{3+})\}$  第二步能量传递和  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1G_4(Tm^{3+})\}$  第三步能量传递, 因为它们的能量失配是 637 和  $1\ 158\ cm^{-1}$ 、和它们都起源于好的亚稳态。这也就是所观察到的(477.0, 462.5 nm)  $^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$ , 648.5 nm  $^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+})$ , (680.5, 699.5 nm)  $^3H_3(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$ , 和(777.2, 800.7 nm)  $^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$  上转换发光。

十分清楚 $^3H_5$ 能级和 $^3F_4$ 能级是由单光子过程所布居的, $^3F_3$ 能级和 $^3H_4$ 能级是由双光子过程所布居的, $^1G_4$ 能级是由三光子过程所布居的。因此,(680.5, 699.5 nm)  $^3F_3(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$ 和(777.2, 800.7 nm)  $^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$ 上转换发光是双光子上转换发光,(477.0, 462.5 nm)  $^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+})$ 和 648.5 nm  $^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+})$ 上转换发光是三光子上转换发光。

对图 3 的详细分析可以更好的揭示出这些实验结果后面的物理规律<sup>[19,20]</sup>。可以看出由于特征饱和现象的影响,  $\log F \sim \log P$  双对数曲线的斜率是显著的小于正常的多光子关系所决定的值。然而, 实验数据的倾向还是十分清楚的, 也就是:(777.2, 800.7 nm)  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  和(477.0, 462.5 nm)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光的  $\log F \sim \log P$  双对数曲线的斜率是倾向于等于 2 和 3 的。因此可以肯定(777.2, 800.7 nm)  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  和(477.0, 462.5 nm)  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光是双光子和三光子上转换发光。

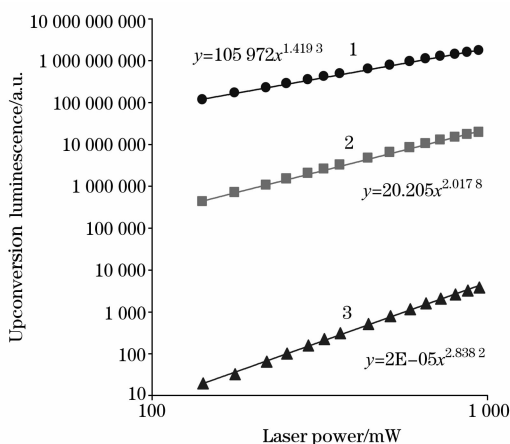


Fig. 3 Variation of double-logarithmic plots of upconversion luminescence intensity  $F$  as a function of the 975 nm pumping laser power  $P$  of  $Tm(0.35)Yb(5) : FOV$

1: 800.7 nm; 2: 477.0 nm; 3: 363.6 nm

显然, 363.6 和(477.0, 462.5 nm)上转换发光的双对数曲线的斜率的差是显著的大于(477.0, 462.5)和(777.2, 800.7 nm)上转换发光之间的差。这就意味着 363.6 nm 上转换发光的多光子过程部分是比(477.0, 462.5 nm)上转换发光多两个光子的过程。因此, 363.6 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光部分是五光子上转换发光过程<sup>[17]</sup>。

我们知道,  $Tm^{3+}$  离子之间的能量传递可以导致 $^1D_2(Tm^{3+})$ 能级的上转换荧光。 $Tm^{3+}$  离子之间的主要能量传递通道有:  $TmTm1a$  的  $\{^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  和  $TmTm1b$  的  $\{^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  五光子上转换过程。还

有  $TmTm2a$  的  $\{^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+}), ^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  和  $TmTm2b$  的  $\{^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  四光子上转换过程。

可以发现 363.6 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  上转换荧光倾向于主要由  $Tm^{3+}$  离子之间的  $TmTm1a$  的  $\{^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  和  $TmTm1b$  的  $\{^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  交叉能量传递上转换过程, 因为它们的能量失配仅有  $-103 \text{ cm}^{-1}$ , 而且他们都是好的亚稳态。也存在  $TmTm2a$  的  $\{^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+}), ^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  和  $TmTm2b$  的  $\{^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6(Tm^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$   $Tm^{3+}$  离子之间的小的交叉能量传递上转换过程, 因为它们的能量失配  $-853 \text{ cm}^{-1}$  是比较大的。另外, 由于  $Yb^{3+}$  离子到  $Tm^{3+}$  离子的第四步步进能量传递过程  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  的能量失配  $3171 \text{ cm}^{-1}$  太大了, 所以  $Yb^{3+}$  离子到  $Tm^{3+}$  离子的第四步步进能量传递过程很小。

上述的简要的理论分析建议 $^1D_2(Tm^{3+})$ 能级的上转换荧光部分是五光子上转换过程。

## 6 结论

本文研究了在 975 nm 半导体激光激发下  $Tm(0.35)Yb(5) : FOV$  里  $Yb^{3+}$  敏化  $Tm^{3+}$  的紫外和可见上转换发光。为了更好的理解上转换荧光现象, 首先测量了吸收光谱和 Stokes 荧光光谱; 通过所测量的发射谱峰的波长准确的指认了上转换荧光的归属。一个清晰的 363.6 nm 紫外上转换发光线, 可以指认为是 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  的荧光跃迁。发现了几条位于 363.6, 450.7, (477.0, 462.5), 648.5, (680.5, 699.5) 和(777.2, 800.7 nm)的可见上转换发光, 它们依次是  $Tm^{3+}$  离子 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$  和  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  的荧光跃迁。我们也从实验证实了 $^1D_2$ 能级的上转换发光部分是五光子上转换发光, $^1G_4$ 能级的上转换发光是三光子上转换过程, 而 $^3F_3$ 能级和 $^3H_4$ 能级的上转换发光是双光子上转换过程。理论分析建议 363.6 nm  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  上转换发光的上转换机理部分是  $Tm^{3+}$  离子之间  $\{^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  和  $\{^1G_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4(Tm^{3+}), ^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1D_2(Tm^{3+})\}$  的交叉能量传递; 而 $^1G_4$ 能级和 $^3H_4$ 能级的上转换发光是源于  $Yb^{3+}$  离子到  $Tm^{3+}$  离子的  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^3H_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^1G_4(Tm^{3+})\}$  和  $\{^2F_{5/2}(Yb^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}), ^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_2(Tm^{3+})\}$  的步进能量传递过程。

感谢: 谨向北京师范大学王策博士赵峥教授胡文新教授表示感谢和向北京大学王国文教授叶学敏教授表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Reisfeld R. Lasers and Excited States of Rare-Earth, New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1977.
- [2] Auzel F. Chem. Rev., 2004, 104(1): 141.
- [3] Downing E, Hesselink L, Ralston J, et al. Science, 1996, 273(5279): 1185.
- [4] Balda R, Garcia-Adeva A J, Voda M, et al. Phys. Rev. B, 2004, 69(20): 205203.
- [5] Sanders S, Waarts R G, Mehuys D G, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 1815.
- [6] Miyakawa T, Dexter D L. Phys. Rev. B, 1970, 1: 70.
- [7] Miyakawa T, Dexter D L. Phys. Rev. B, 1970, 1: 2961.
- [8] CONG Yang, CHEN Zhi-jian, GONG Qi-huang(丛 杨, 陈志坚, 龚旗煌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1051.
- [9] Biswas A, Maciel G S, Friend C S, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 316(2-3): 393.
- [10] Martin I R, Mendez-Ramos J, Rodriguez V D, et al. Optical Materials, 2003, 22(4): 327.
- [11] Li S F, Zhang Q Y, Lee Y P. J. Appl. Phys., 2004, 96(9): 4746.
- [12] Noginov M A, Curley M, Venkateswariu P, et al. J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14(8): 2126.
- [13] Hehlen M P, Kuditcher A, Lenef A L, et al. Phys. Rev. B, 2000, 61: 1116.
- [14] Carnall W T, Field R, Rajnank K T. J. Chem. Phys., 1968, 49: 4424.
- [15] Paschotta R, Moore N, Clarkson W A, et al. IEEE Journal of Selected Topics in Quantumelectronics, 1997, 3(4): 1100.
- [16] YUAN Fang-cheng(袁放成). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1187.
- [17] Qin G S, Qin W P, Wu C F, et al. Opt. Commun., 2004, 242(1-3): 215.
- [18] dos Santos P V, Vermelho M V D, Gouveia E A, et al. J. Chem. Phys., 2002, 116(15): 6772.
- [19] PENG Yi-an, LIN Jian-hua, GUO Feng-yu(彭夷安, 林建华, 郭凤瑜). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(2): 9.
- [20] WANG Yong, ZHAO Su-ling, LÜ Yu-guang, et al(王 勇, 赵谡玲, 吕玉光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 850.

## The Upconversion Luminescence of Tm(0.35)Yb(5) : FOV Nanophase Oxyfluoride Vitroceramics

CHEN Xiao-bo<sup>1</sup>, WANG Ya-fei<sup>1</sup>, Naruhito Sawanobori<sup>3</sup>, YANG Guo-jian<sup>1</sup>, CUI Jian-sheng<sup>1</sup>, HE Chen-juan<sup>1</sup>,  
CHEN Zhi-jian<sup>2</sup>, LIU Da-he<sup>1</sup>, PENG Fang-lin<sup>1</sup>, SONG Zeng-fu<sup>2</sup>

1. Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Physics Department and Analysis and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Physics School, Peking University, Beijing 100871, China

3. Sumita Optical Glass, Inc., 4-7-25 Harigaya, Urawa, Saitama, 338, Japan

**Abstract** The upconversion luminescence of nanophase oxyfluoride vitroceramics Tm(0.35)Yb(5) : FOV when excited by a 975 nm diode laser was studied in the present paper. Several ultraviolet upconversion luminescence lines positioned at 363.6 nm, (462.6 nm, 477.0 nm), 648.7 nm, (699.7 nm, 680.7 nm) and (777.6 nm, 800.7 nm) were found. They can be attributed to the fluorescence transitions of  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$  and  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  of Tm<sup>3+</sup> ion. The careful measurement and analysis of the variation of upconversion luminescence intensity  $F$  as a function of the 975 nm pumping laser power  $P$  has proven that the upconversion luminescence of  $^1D_2$  state is partly a five-photon upconversion luminescence, while the upconversion luminescence of  $^1G_4$  and  $^3H_4$  state is the three-photon and two-photon upconversion luminescence respectively.

**Keywords** Upconversion luminescence; Tm<sup>3+</sup> ion; Nanophase oxyfluoride vitroceramics

(Received May 11, 2007; accepted Sep. 26, 2007)