

红外上转换油墨光转换特性共焦光学检测

叶燕,陈林森,周望

(苏州大学信息光学工程研究所,江苏苏州215006)

摘要: 研制了一种红外上转换材料的微型共焦光学检测器并提出改进措施,用改进前后的共焦光学系统对掺杂有Yb和Er的氟氧化物复合红外上转换材料油墨进行检测,分析了改进后的优点,讨论了离焦量对样品激发光能的影响,给出了不同质量混合比油墨的检测可靠性数据。对其在隐形条码方面的应用进行了初步研究。

关键词: 红外上转换; 共焦; 光学检测

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2005)02-0195-05

Detecting light conversion characteristic of infrared up-conversion phosphor ink with confocal system

YE Yan, CHEN Lin-sen, ZHOU Wang

(Institute of Information Optical Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, China)

Abstract: A improved confocal optical detector is proposed for measurement of emission efficiency of the infrared up-conversion phosphor ink. By detecting up-conversion phosphor ink with original and improved confocal optical systems, advantages of improved system are analyzed and the influence of different sizes of focusing dots to the up-conversion efficiency are discussed. The reliability of detecting the IR inks with different contents has been given and discussed. This kind of IR ink can be used as the printing ink of the hidden bar-code.

Key words: Infrared up-conversion; Confocal; Optical detection

0 引言

根据斯脱克斯定律,激发光的波长应小于发光波长,而红外上转换材料是一种能将红外光转换成可见光的新型光学材料,这种反斯托克斯效应具有重要的理论和实践意义。上转换材料已经用于生物基因芯片的荧光检测^[1]、癌细胞的荧光免疫检测^[2,3]、弹性纤维

荧光检测成像^[4]、防伪技术^[5]、红外条纹相机^[6]和反光发光复合标牌材料^[7]等的应用研究。将上转换材料与透明油墨以不同比例混合可以得到不同发光效率的红外上转换油墨(IR ink)。将掺有不同含量的IR ink通过印刷方法,制成隐形图案的印刷品,甚至印刷成隐形条码。含上转换材料的印刷品,具有透明无色的视觉效果,可作为光-光-电检测和分析样品,而

作为该油墨的检测系统则要求微型化、袖珍化。

由于红外上转换材料的光-光转换效率较低,在制成 IR ink 后,发光效率会进一步减小。因此,对于 IR ink 的检测属于微弱光检测^[8]。通常微弱光检测是将发光的生物或化学样品置于黑暗的环境中,采用高灵敏度的光探测器,通过适当的透镜,接收来自样品的微弱光,将其转换成电信号,再经放大器放大后,供微机分析处理,从而获得样品系统的发光信息。

对于此类微弱光的检测,常用的光电探测器有:光电倍增管(PMT)、光敏二极管、光敏三极管和电荷耦合器件(CCD)等。在由这些光电探测器构成的检测系统中,采用共焦小孔去杂散光,小孔必须严格置于焦点位置,实现难度较大。同时其对针孔尺寸有严格的要求,针孔尺寸较小,有利于提高系统信噪比,但限制了微弱光光通量,降低了系统的检测灵敏度,系统的灵活性较差。另外,这些检测方法对环境的要求很高,检测器件体积较大,不能适应便携式设计的要求。

IR ink 的转换效率取决于三种因素:(1)材料本身的发光(转换)效率与混合比,(2)用于激发的红外波长,(3)激发光聚焦点上单位面积上的光功率,在相同的激发光功率下,聚焦点越小,材料的转换效率越高。目前,关于如何检测红外上转换材料的含量、材料的发光效率以及在相同条件下检测的可靠性等快速检测问题的研究尚属起步阶段。

针对掺杂有稀土元素 Yb 和 Er 的氟氧化物复合红外上转换材料油墨进行检测,提出了一种微型共焦光学上转换材料的检测方法和光学系统设计方案。实验表明,该方案具有检测可靠、方便、灵敏度高,可以在自然环境中操作的特点。

1 共焦光学检测器原理

红外上转换材料粉末是掺杂有稀土元素 Yb 和 Er 的氟氧化物复合材料,经烧结而成,颗粒尺寸为 1~4 μm。上转换材料在红外激光激发下一般在可见光区产生一种或者两种以上波段的可见光。图 1 是一种典型的多波段发光的上转换材料的发射光谱,绿光的谱带在 515~565 nm,最大吸收在 542 nm;红光的谱带在 640~680 nm,最大吸收在 653 nm。

要进行上转换材料的检测,检测系统至少由四大

部分组成:激发光源、分光滤波、光电转换和放大、模数转换与微处理器。图 2 为共焦光学系统的原理图。图中,激发光源采用红外激光二极管(980 nm)经过分束反射器 BS 反射,通过物镜(Objective)将红外光激光束聚焦至 IR ink 样品上,红外光被转换成可见光,从样品上发射出来的可见光再经过 Objective 集光,透过分束反射器 BS,再经透镜 Lens 聚集后,用光敏元件进行探测,由光敏探测器进行光-电转换,输出的微弱电信号经过高倍放大器放大、A/D 转换和微处理器的处理,得到探测结果。这里,用于激发的红外光与激发出的可见光采用了共焦的光学系统,结构简单、性能可靠。

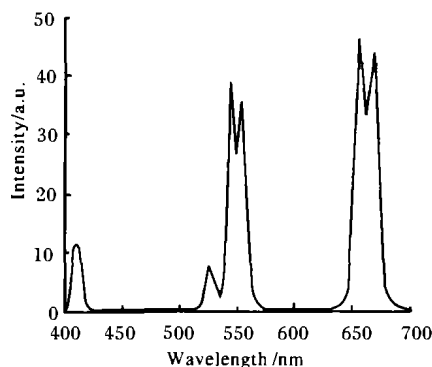


图 1 红外上转换材料的发射光谱特性曲线

Fig.1 Emission spectrum of a up-conversion ink

分束反射器 BS 膜系设计方案仅对 980 nm 的红外光全反射,而对于被激发的可见光可以全透射^[8],这样,在光电探测器上的光仅仅是从样品上被激发出的可见光。光学系统中采用的光敏元件 EU12,对于大于 700 nm 波长的光谱,具有完全截止的光电特性^[9],在探测元件特性不变的情况下,改进系统的聚光和集光本领,将有助于提高该系统的共焦检测灵敏度。

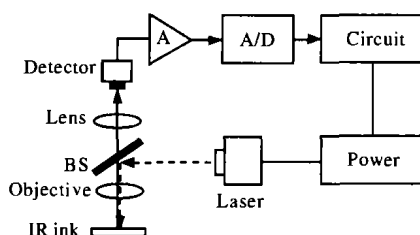


图 2 共焦光学检测器的示意图

Fig.2 Diagram of detector with confocal optical configuration

系统中透镜均采用微透镜(石英玻璃,未镀膜,口径 3 mm,透镜厚度 1 mm,红外光 980 nm 下的焦距 f_1 7 mm),物方数值孔径 0.21,相应孔径角 $U_1=12.06^\circ$ 。为提高系统的集光/聚焦本领, Objective 由两片微透镜组合而成(透镜间距 1 mm),组合物镜焦距 f_2 为 3 mm(980 nm 波长下),实际测量值单透镜焦斑为 0.3 mm,双透镜焦斑为 0.18 mm。上述焦斑的数值大于理论计算值,主要原因是:(1) 红外半导体激光束不完全是高斯型的,(2) 透镜的球差。由于红外光的焦点是不可见的,这里采用的测量方法是先将聚焦点投射到红外上转换材料的样品上,测量激发出来的可见光源的等效直径。

上述改进有以下优点:(1) 由于红外上转换材料的转换效率与聚焦点光强有关,焦点的减小,将导致光-光转换效率的非线性提高;(2) 由于红外光激发出来的可见光是向各个方向传播的球面波,透镜在每个可见光子发出的球面波上收集光能的区域面积相差较小,因此,可见光子发出的球面波面积越小,收集的可见光与总的激发出的可见光比值越大,即在透镜通光孔径不变的情况下,焦距越小,收集率越大。而 Objective 具有承担两个波长的光线聚焦整形作用,激发出来的可见光能够尽可能地进入物镜的立体角内,并经 Objective 使光线压缩,尽可能变成平行光进入到图 2 中的 Lens 后聚焦后再检测,增加光学系统校正球差的能力,使得共焦系统能获得小的焦距和大的集光效率。

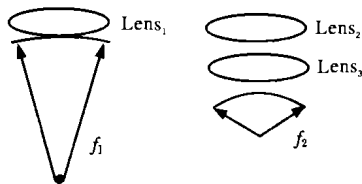


图 3 透镜集光本领

Fig.3 Diagram of collecting visible light

双透镜系统的物方数值孔径为 0.447,相应孔径角 $U_2=26.56^\circ$ 。

$$\omega=4\pi\sin^2\frac{U}{2}$$

式中 ω 为立体角; U 为孔径角。经测量两片透镜的透过率是单透镜透过率的 90%,因此双透镜比单透镜的

集光能力提高 $0.9\left(\sin\frac{U_2}{2}/\sin\frac{U_1}{2}\right)^2=4.28$ 倍,如图 3 所示。

2 红外上转换油墨的含量检测

(1) 取红外上转换材料粉末(掺杂有稀土元素 Yb 和 Er 的氟氧化物复合材料,经烧结而成,颗粒尺寸为 1~4 μm)0.30 g 与 6.0 g 油墨拌匀得到 IR ink,此时红外上转换材料粉末与油墨的质量混合比为 5.0%。(2) 将 IR ink 质量去掉一半后,在剩下的 IR ink 里加入 3.0 g 油墨,拌匀,此时粉末与油墨的混合比为 2.5%。重复进行,依次得到混合比为 1.25%、0.625%、0.3175%、0.15675%、0.0781%、0.0390% 的 IR ink。最后再将各种混合比的 IR ink 均匀涂于白纸上,涂层厚度约为 0.021 mm。

分别用单透镜系统和双透镜物镜系统对同一组 IR ink 进行检测,图 4 给出了单、双透镜系统的检测灵敏度曲线,图中数据为多次测量平均值,精度为 0.001。该数据表明:在混合比大于 0.05% 时,双透镜的检测

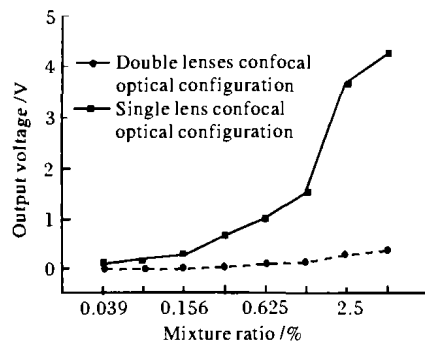


图 4 单透镜和双透镜共焦光学系统的输出电压线
Fig.4 Output voltage of single lens and double lenses confocal optical configuration

灵敏度是单透镜的 12.2 倍,在混合比为 0.039% 时则为 9 倍左右,这是由于混合比过低时,红外上转换材料的分散性而引起的。而双透镜的集光能力仅是单透镜的 4.28 倍,差值是由红外上转换材料的发光效率与聚焦点光强的非线性特性引起的,双物镜系统与单物镜系统在焦点上的光强之比为 2.8,由激发光强增加导致的上转换率的增加为 7.92,可见激发光强的增加与光转换效率的提高之间约为平方关系,其偏差受材料混合的均匀度和取点的随机性等因素影响。

由此可见,这种共焦系统能收集更多激发出来的可见光,同时利用了材料的非线性光学效应,提高了系统的检测灵敏度,因此,可以降低红外上转换材料与油墨的混合比,达到降低成本的目的。

实施检测时,要求将检测器出光孔紧贴材料放置,以确保焦点落在样品表面。从而降低对检测环境的要求,无需在暗室中进行检测。

为了验证检测的可靠性,用共焦检测器在同一种混合含量的油墨上随机取 50 个点,通过一个电压阈值比较器,当激发的可见光的电压大于 300 mV ($SNR=112$ dB)时,放大器的输出端驱动发光二极管发光,否则二极管不发光。探测到可见光的概率如表 1 所示,其中样品上的焦斑大小为 0.18 mm,激光二极管的输出光功率为 30 mW。

表 1 不同混合比上转换材料油墨的检测概率统计

Tab.1 Probability of different mixture ratio of up-conversion material

Parameter	Value			
Mix ratio/%	5.00	2.50	1.25	0.625
Probability/%	100	100	100	100
Mix ratio/%	0.312	0.156	0.078	0.039
Probability/%	76	40	26	26

由此可知,红外上转换材料与油墨的混合比例大于 0.3%时,检测器均能稳定检测。当混合比过低时,上转换材料的分散性特点将显示出来,材料的发光颗粒尺寸不连续,使得发光强度小,影响光敏探测的灵敏度和可靠性。因此,红外上转换材料与油墨的混合比设计一般大于 0.5%。

当混合比为 0.0781%和 0.0390%时,可检测概率相等。这是由于在稀释之后,颗粒尺寸的离散性造成了材料的涂布层的不连续、分布不均匀,随机取样一致性差。

图 5 是将样品上激发光点的位置偏离聚焦点,由于偏离量较小(最小间隔 0.08 mm),可以认为物镜的集光率不变。从曲线中可以看出,很小的偏离量就会导致输出电压产生较大的变化。这表明,在相同的激发光功率下,聚焦点越小,材料的光-光转换效率就越高。即激励光强微小的变化会引起发射出的可见光光

强的较大变化。这种变化是非线性的,拟合后发现其近似于四次多项式关系。为了得到最大的发射光强,应将激光束聚焦于材料的表面。

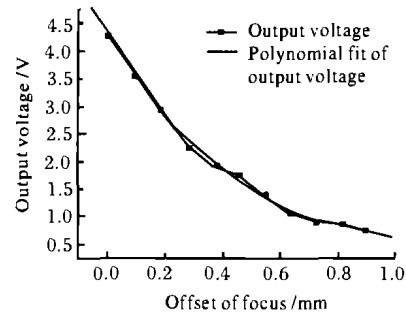


图 5 不同偏移量的输出电压

Fig.5 Output voltage as a function of different offset of focus

图 6 为连续扫描电压输出波形,其中条形块表示混合比为 0.625%的 IR ink 涂布区。曲线是扫描检测的结果,曲线的上升沿和下降沿均很陡,高低电压峰值区分明显,完全符合条形码标准中的 PCS 值^[10](条码符号中条和空的光反射率的差值与光的空反射率之比,即对比度)大于规定的最小对比度值 75%^[10]。图 6 中的检测噪声来源于周边电场的干扰和材料颗粒大小的离散性,当输出电平很高,通过一个阈值整形电路,上述噪声便可消除。目前使用的最窄元素的宽度为 0.4 mm,由于检测器焦斑较小,存在进一步提高其空间分辨率的冗余度,其最大能达到的空间分辨率需通过进一步实验获得。这表明利用 IR ink 与相应检测器用于制作隐形条码是可行的。

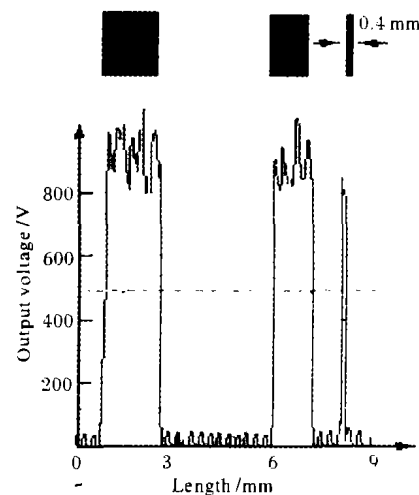


图 6 连续扫描电压输出波形

Fig.6 Output voltage of IR ink bars scanned by detector

3 结论

用研制的微型共焦光学检测系统对不同含量的 IR ink 进行测量,检测器有较高的检测灵敏度和可靠性。实验结果表明,用 IR ink 可以印刷透明的防伪隐形条码,用于数据储存,也可以用来隐藏特定的信息,作为印刷水印出现,还可以用不同含量的 IR ink 组成图形。该技术作为信息编码、防伪(用一般复制技术无法复制)等用途有着广泛的应用前景。除此之外,根据红外上转换材料对离焦反应灵敏的特性,还可将 IR ink 用于样品表面平整度和微位移等方面的检测。

参考文献:

- [1] 王立强,陆祖康,林斌. 生物芯片及其荧光信号检测[J]. 光学仪器, 2002, 24(4-5):7-13.
 [2] Zenzinger M, Götz M H, Fischer S, et al. Confocal fluorescence

microscopy for minimal-invasive tumor diagnosis [J]. Applied Physics B, 2000, 70:281-286.

- [3] Oelckers S, Gurzadyan G G, Roeder B. The use of infrared up-conversion for the detection of 1.3 μm luminescence[J]. Infrared Physics & Technology, 1998, 39:425-431.
 [4] Hernandes Faustino de Carvalho, Sebastiao Roberto Taboga. Fluorescence and confocal laser scanning microscopy imaging of elastic fibers in hematoxylin-eosin stained sections[J]. Histochem Cell Biol, 1996, 106:587-592.
 [5] 曹玉琳. 红外上转换材料在防伪技术中的应用[J]. 激光与红外, 2001, 31(3):190-191.
 [6] 龚平, 侯洵. 一种可用于红外条纹相机的新材料[J]. 红外与毫米波学报, 1995, 14(2):156-158.
 [7] 张大慰, 龚平, 过晓晖, 等. 一种反光发光复合标牌材料的研究[J]. 光子学报, 1997, 26(3):252-255.
 [8] 周望, 陈林森, 叶燕. 共焦光学传感头用于红外上转换油墨的微弱光检测[J]. 光子学报, 2004, 33(7):814-817
 [9] 李金哲, 朱俊英. 条形码自动识别技术[M]. 北京:国防工业出版社, 1993.

(上接第 194 页)

由上述分析得出如下结论:湍流内尺度对大气相干直径影响不大,有限湍流外尺度则“增大”了大气相干直径。对此结果的物理含义可作如下分析:由大气湍流理论得知,不同大气湍流涡旋间的折射率是有差异的,光束通过它们传播时将产生散射与折射。当光束不经过任何光学系统且在如图 2(a)所示的大气湍流外尺度 L_0 为无穷大的情况下传播时,根据 Fried 的分析思路^[2]和大气湍流等效透镜观点^[7],光波仅被由一系列随机分布、半径为 r_0 和“质地均匀”的大气“相干透镜”构成的透镜阵散射和折射,通过某一截面的光束是通过不同路径散射与折射子光束的叠加。而当光束在如图 2(b)所示的有限外尺度的湍流大气中传播时,由于光束除受到大气“相干透镜”构成的透镜阵散射和折射外,还进一步受到尺度为 L_0 不同湍流构成的边界层的反射与折射,反射作用使光线折回而部分地被限制在较小的空间内传播形成“弱波导”,湍流边界的反射作用同时也局部限制了“弱波导”以外的光线进入“弱波导”。正因为如此,在有限尺度为 L_0 湍流层中传播的光束的各子光束受不同湍流扰动的程度要低于在湍流尺度为无限大的湍流成像系统。

参考文献:

- [1] 张逸新. 随机介质中光的传播与成像[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 206-21.
 [2] Fried D L. Limiting resolution looking down through the atmosphere[J]. J Opt Soc Am, 1966, 56(11):1380-1385.
 [3] Coulman C E, Vernin J, Coqueugniot Y, et al. Outer scale of turbulence appropriate to modeling refractive-index structure profiles [J]. Appl Opt, 1988, 27(1):155-160.
 [4] 张逸新, 陶纯堪, 朱拓. Two-scales model of the refractive-index fluctuations for laser propagation in an atmospheric turbulence [J]. 光电子·激光, 2004, 15(10):1246-1249.
 [5] Andrews L C, Phillips R L. Laser beam propagation through random media[M]. Washington:SPIE Optical Engineering Press, 1998.
 [6] Mironov V L, Nosov V V. On the theory of spatially limited light beam displacements in a randomly inhomogeneous medium [J]. J Opt Soc Am, 1977, 67(8):1073-1079.
 [7] Tyson R. Principles of adaptive optics[M]. New York:Academic Press, 1991.