

## 对镱共掺硫氧化钇红外上转换材料的远场探测与识别

陈青山<sup>1</sup>, 牛春晖<sup>1</sup>, 吕勇<sup>1</sup>, 徐岱<sup>2</sup>, 魏元<sup>3</sup>

(1. 北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192;  
2. 中国航天科技集团公司, 北京 100048; 3. 北京航天自动控制研究所, 北京 100854)

**摘要:** 为推进红外上转换材料的远距离应用, 以镱共掺硫氧化钇为例, 研究红外上转换材料标靶的远距离探测与识别。采用改进的硫熔法合成制备在 1.5  $\mu\text{m}$  波长附近有较强吸收、在 980 nm 附近有较强辐射的镱共掺硫氧化钇材料, 并将该材料涂覆在铝板表面制作 900 mm $\times$ 900 mm 的标靶。考虑材料具有转换效率较低, 激发荧光寿命长, 从而对入射光脉冲具有毫秒级的显著展宽等特点, 采用脉宽 8 ns、单脉冲能量 5 mJ、波长为 1 550 nm 的激光脉冲激发, 并采用 BASLER 相机(acA1300-60 gmNIR, 截止波长 1 000 nm)获取标靶图像进行探测, 采用中心波长为 980 nm 的带通滤光片滤除环境光干扰, 从而提高辨识度。通过帧差法等图像处理过程在所采集的标靶图像中提取激发光斑。分别在 50 m、55 m、60 m、65 m、70 m 和 76 m 距离上进行重复探测试验, 测试结果表明: 识别率可达 98.3%。

**关键词:** 红外; 上转换; 探测; 识别

**中图分类号:** O943 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)09-2603-06

## Long range detection and recognition of IR upconversion material $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$

Chen Qingshan<sup>1</sup>, Niu Chunhui<sup>1</sup>, Lv Yong<sup>1</sup>, Xu Dai<sup>2</sup>, Wei Yuan<sup>3</sup>

(1. School of Instrumentation Science and Optoelectronic Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China; 2. China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100048, China;  
3. Beijing Aerospace Automatic Control Institute, Beijing 100854, China)

**Abstract:** In order to propel the application of infrared up-conversion materials at long distance, the detection and recognition of the Ytterbium Erbium co-doped Yttrium Oxysulfide ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$ ) were explored. The  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$  material with an 1.5  $\mu\text{m}$  peak absorption and a 980 nm peak emission was prepared through an improved sulfur melting method, and was coated on a 900 mm $\times$ 900 mm aluminum plate to form a target. Due to the fact that the prepared material has a relative low conversion efficiency and a long fluorescence radiating period, which tends to broaden the exciting laser pulse, the target was then excited by a laser pulse of 1 550 nm wavelength, 8 ns pulse width and 5 mJ/pulse energy. The image of the target was collected by a BASLER camera with a 1 000 nm cutoff wavelength. A dedicated band pass filter with a 980 nm central wavelength and a 100 nm bandwidth was employed to suppress the interference caused by ambient light, realizing a higher signal to noise ratio. The excited spot was extracted from the acquired image of the target through simple frame differentiating image processing, so

收稿日期: 2015-07-29; 修订日期: 2015-08-08

基金项目: 北京市自然科学基金(青年项目)(4154071)

作者简介: 陈青山(1971-), 男, 副教授, 博士, 主要从事微纳光学材料、光电检测方面的研究。Email: chenqqs@sina.com

as to achieve far range detection and recognition. Test results obtained respectively at 50 m, 55 m, 60 m, 65 m, 70 m and 76 m indicate that the recognition rate reaches 98.3%.

**Key words:** infrared; up-conversion; detection; recognition

## 0 引言

上转换发光是一种基于多光子吸收的非线性光致发光现象,转换产生的发射光相对于入射激发光的频移也称作反斯托克斯发射。红外上转换发光材料对红外线(700~1 500 nm)有不同吸收,可用于红外激光探测、激光防伪、生物荧光探针等领域。红外上转换材料作为最新一代荧光标记在生物学、临床医学、药物筛选、食物安全、环境监控、军事等领域具有广泛应用前景<sup>[1]</sup>,是微纳光学材料领域研究热点之一。

人们对红外上转换材料的制备、光学特性测试以及应用技术进行了大量研究。近几年国内外红外上转换技术研究团队与成果众多,篇幅所限,未可尽述,以下仅列举若干典型案例。韦晓茹与陈林森早在 2003 年就对多波段红外上转换材料及其检测进行了研究<sup>[2]</sup>。周望、陈林森、叶燕等人于 2004~2005 年研究了红外上转换材料的油墨及其共焦检测<sup>[3-4]</sup>。Guangshun Yi、Huachang Lu、Shuying Zhao 等以及 A. Shalav、B. S. Richards、T. Trupke 等分别于 2004 年和 2005 年对不同掺杂、不同尺度的 NaYF<sub>4</sub> 材料的合成、表征以及应用进行了深入研究<sup>[5-6]</sup>。Ana Maria Pires、Osvaldo Antonio Serra、Stephan Heer 等人于 2005 年研究了纳米尺度的镱钪共掺硫氧化钇材料在低温下的上转换光谱特性<sup>[7]</sup>。J. F. Suyver、J. Grimm、M. K. van Veen 等人于 2006 年对掺杂了钪离子、铥离子、或者镱离子的 NaYF<sub>4</sub> 材料的上转换光谱与特性进行了深入研究<sup>[8]</sup>。包震宇、陆春华、倪亚茹等在 2009 年对近红外上转换发光材料的稳定性进行了研究<sup>[9]</sup>。近五年里,谢大兵、华文深、刘秉琦等于 2010 年研究了基于红外上转换原理的短波红外阵列探测器<sup>[10]</sup>。Bhupendra Joshi 等人采用热压烧结法研制了一种透明的红外到可见光上转换发光 Sialon 陶瓷材料<sup>[11]</sup>。张凡探索了高效红外上转换纳米材料在疾病分析中的应用<sup>[12]</sup>。何光辉、毕雪晴、宋维业、狄卫华、秦伟平研究了 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>/CdSe 纳米异质结构的近红外上转换发光性能<sup>[13]</sup>。Hu Q、Seidelin Dam J、Pedersen C 等对基于上转换的高分辨率中红外光谱仪进行了深入研究<sup>[14]</sup>。近两年人们对红外上转换技术的研究,主要集

中在各种新型红外转换材料的制备与发光特性检测、红外转换纳米颗粒制备与应用等方面<sup>[15-19]</sup>。大都针对显微观测等近场的用途,而对于远距离探测研究较少。

红外上转换材料辐射荧光寿命较长,转换效率相对较低,一般在百分之几的水平。采用脉冲激光激发时,出射脉冲光相对于纳秒量级脉宽的入射脉冲将产生显著的展宽(达毫秒量级)与失真,难以在较高频率上对弱光进行锁定放大。又由于荧光辐射谱较宽,单纯依靠波长检测进行材料识别的准确性难以保证。而且,因为所激发的荧光在半球面范围内全向发射,所以传输距离越远,所收集的荧光就越弱,远距离探测与识别就尤为困难。为推进红外上转换材料在远距离标识方面的应用,文中以镱钪共掺硫氧化钇红外上转换材料为例,通过图像采集与处理,研究其远距离探测与识别。

## 1 材料与标靶制备

采用表 1 所示材料配比制备镱钪共掺硫氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Yb,Er),可将 1 550 nm 激光上转换到 800~950 nm 荧光。采用改进的硫熔法合成荧光材料(Y<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.005</sub>Er<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S。将混和均匀的原料压成一个直径 20 mm 的圆片,之后将该圆片经冷等静压处理(200 MPa,3 min),然后在 1 150 °C 热处理 90 min。再经酸洗、水洗、干燥、过筛等过程得到样品。

表 1 镱钪共掺硫氧化钇原料配比

Tab.1 Recipe for preparing Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Yb,Er

Items	Formula	Specification	Proportion (Mole ratio)
Yttrium oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	80.0%
Erbium oxide	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	0.5%
Ytterbium oxide	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	9.5%
Sulfur Powder	S	Pure	Sufficient
Sodium carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pure	4%
Potassium carbonate	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pure	4%
Lithium phosphate	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Pure	3%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	A.R	Sufficient
Deionized water	H <sub>2</sub> O	Self-prepared	Sufficient

采用 AvaSpec-NIR256-1.7 型光纤光谱仪测量所制备的  $Y_2O_3S:Yb,Er(GUP)$  材料的吸收光谱如图 1 所示,材料在  $1.5 \mu m$  附近有强吸收,其中光源采用 AvaLight-HAL 型光纤卤钨灯。

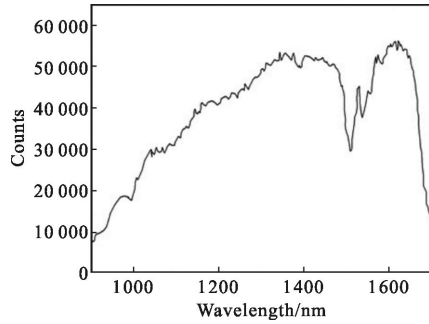


图 1 材料吸收光谱测试结果

Fig.1 Absorption spectrum of the prepared material

测得材料发射光谱 (1 550 nm 波长的激光激发) 如图 2 所示,1 550 nm 激光部分被  $Y_2O_3S:Yb,Er$  材料转换到 650 nm、950 nm 和 980 nm 附近,发生了能量上转换,且发射光能量主要集中在 980 nm 附近。

采用 900 mm×900 mm 铝板制作标靶时,考虑到粘合剂与所制备材料的混合比例、粘合剂透光及散射特性、固化时间、环境耐受性等综合因素,选用酯胶清漆和聚氨酯胶水两种粘合剂在靶面进行材料涂覆。这两种粘合剂的共同优点包括:(1) 粘稠度可调;(2) 可以与所制备材料充分均匀混合;(3) 对可见光及近红外光透明;(4) 与所制备材料混合后,表面层平滑,对激光散射弱。

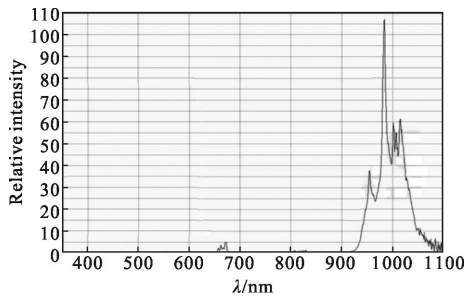


图 2 材料发射谱(1 550 nm 激发)

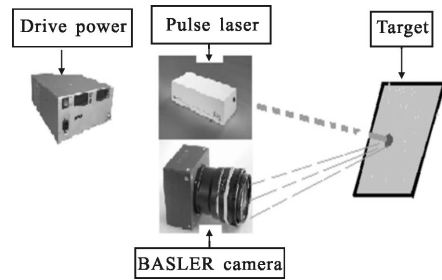
Fig.2 Emission spectrum of prepared material (excited by 1 550 nm laser)

所制备材料与粘合剂的适合混合体积比约为 1:4。涂覆工艺过程如下。(1) 原料称量:量取一定量(体积)粘合剂,量取适量(体积)所制备材料;(2) 混合:把所称取的材料加入粘合剂中,应逐次少量加入,边加入

边搅拌;(3) 搅拌:用玻璃棒手工搅拌或搅拌器搅拌,约 10 min,直到混合均匀;(4) 涂覆:先用酒精棉球擦拭金属表面,表面清洁后再用油漆刷蘸取一定量混合液均匀涂覆于金属表面,全部涂覆完毕后,再用刀片刮擦涂层,直至表面平整;(5) 固化:把已涂覆完成金属件置于保温箱,60 °C 下固化 6 h。

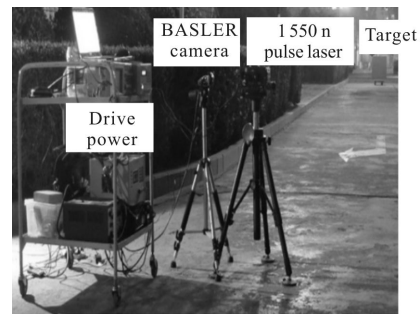
## 2 探测与识别系统

为了对所制备的标靶进行探测与识别,搭建如图 3 所示的激光探测与识别系统,其中图 3(a)给出了系统的工作原理示意图,图 3(b)给出了探测与识别系统的实物图。系统主要包括询问激光光源、回波探测系统以及无源标识靶。其中询问激光器采用脉冲激光光源,其发射波长为 1 550 nm、脉宽 8 ns、单脉冲能量 5 mJ;回波探测器采用 BASLER 相机(acA1300-60 gmNIR,截止波长 1 000 nm)。BASLER 相机与测距机在同一位置,标靶相对两者拉远距离。



(a) 探测与识别系统示意图

(a) Schematic view of detecting and recognizing system



(b) 系统实物图

(b) Practical detecting and recognizing system

图 3 探测与识别系统

Fig.3 Detecting and recognizing system

为 BASLER 相机配备成像镜头(50 mm, 1:1.8, 2/3”),以缩小视场,提高图像分辨率。所激发的红外荧光辐射角度大,近似全向散射,因此,探测距离越

远,所收集的信号光能量越弱。由于所激发的荧光主要位于 980 nm 附近,为了提高信噪比,成像镜头前设置中心波长为 980 nm 带宽 100 nm 的带通滤光片,以滤除环境光干扰。

### 3 远距离探测与识别实验

图 4 与图 5 分别给出了白天在日光下,镜头上设置滤光片之前与之后所拍摄的图像,示出了采用 1 550 nm 脉冲激光在 20 m 远处的标靶表面激发的光斑。可见阳光下背景光干扰强,激发光斑不易识别。若不设滤光片滤除背景光,人眼几乎无法识别,因此,以下探测试验主要在夜晚进行,并且探测相机成像镜头上均设置中心波长 980 nm 的带通(带宽 100 nm)滤光片。

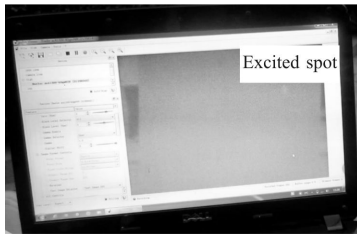


图 4 未设滤光片时白天所摄激发光斑

Fig.4 Image of excited spot acquired under daylight without filter

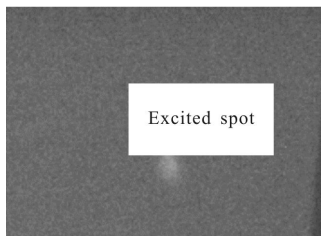


图 5 设置滤光片后白天所摄激发光斑

Fig.5 Image of excited spot acquired under daylight with a dedicated filter

将标靶设置到距激发光源 66 m 远处,可得到图 6 所示光斑图像。此时激发光斑靠人眼难以识别,经帧差法等简单图像处理来提取光斑信息,可得如图 7 所示的光斑图像,可见图像处理激发光斑辨识度大大提高。



图 6 66 m 处激发光斑原图

Fig.6 Image of spot excited at 66 m distance

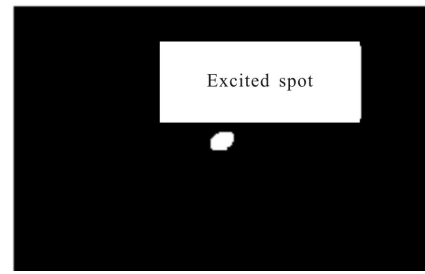


图 7 经图像处理后的光斑

Fig.7 Processed excited spot

进一步将标靶拉远至 76 m, 采得的光斑如图 8 所示,人眼已无法辨识。经简单图像处理得到如图 9 所示激发光斑,辨识度也得到了显著提高。而且可以明显看出激发光斑面积有所增大。

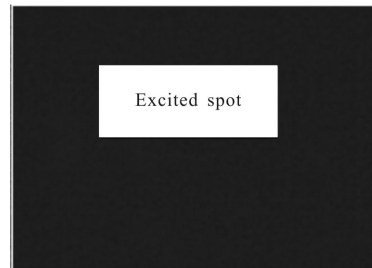


图 8 76 m 处激发光斑

Fig.8 Image of spot excited at 76 m distance

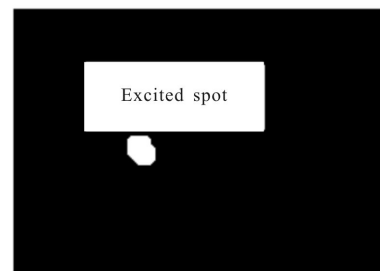


图 9 经图像处理后的光斑

Fig.9 Processing excited spot

距离更远时,尽管通过以上图像处理手段仍然可以识别出激发光斑,但由于激光束的发散导致激发能量密度下降,加上大气的衰减,借助微光夜视仪等仪器观瞄,已难以捕捉单脉冲激光所激发出的荧光光斑,因此未能进行更远距离上的探测与识别实验。

为了测试探测系统的识别率,对距离 50~76 m 之间做了 6 组试验,6 组试验数据分别对应于 50 m、55 m、60 m、65 m、70 m 和 76 m 距离,如表 2 所示,结果表明识别率达到 98.3%。

表 2 识别率试验数据

Tab.2 Recognition rate test result

Range	Query times	Correct times	Recognition rate
50 m	10	10	
55 m	10	10	
60 m	10	10	
65 m	10	9	
70 m	10	10	
76 m	10	10	
Total	60	59	98.3%

## 4 结 论

制备了镱铒共掺的硫氧化钇红外上转换材料,材料在 1.5  $\mu\text{m}$  波长附近有较强吸收,并将入射光转换到 650 nm、950 nm 和 980 nm 附近,发射光能量主要集中在 980 nm 附近。采用该材料在铝板表面制作 90 mm $\times$ 900 mm 的标靶,并采用波长为 1 550 nm 的激光脉冲进行激发,采用 BASLER 相机(acA1300-60 gmNIR,截止波长 1 000 nm)进行探测,通过帧差法等图像处理过程提取激发光斑图像,提高辨识度。

分别在 66 m 和 76 m 远处进行了远距离探测与识别实验,验证识别系统的可行性与正确性。并分别在 50 m、55 m、60 m、65 m、70 m 和 76 m 距离上进行识别率重复试验,结果表明:识别率可达 98.3%。

为进一步提高探测与识别距离,一方面可以提高激发脉冲激光能量,从而提高出射光强;另一方面,可以将激发脉冲与相机快门进行同步,从而提高探测系统的信噪比。此外,还可以考虑采用更高灵敏度的光电探测器,例如波长匹配更好的近红外相机,结合时间积分、锁定放大等技术手段来提高探测系统的探测本领。

## 参考文献:

- [1] Liu Enzhou, Fan Jun, Hu Xiaoyun, et al. Progress of visible-light and near-infrared-driven photocatalysis based on upconversion luminescence [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011(12): 2621-2627. (in Chinese)  
刘恩周,樊君,胡晓云,等.基于上转换发光的可见/近红外光催化研究现状及展望[J].化工进展,2011(12): 2621-2627.
- [2] Wei Xiaoru, Chen Linsen. The upconversion material with several emission peaks and the research of the testing equipment[J]. *Laser Journal*, 2003, 24(2): 26-28. (in Chinese)  
韦晓茹,陈林森.多波段红外上转换材料及其检测器研制[J].激光杂志,2003,24(2): 26-28.
- [3] Zhou Wang, Chen Linsen, Ye Yan. Confocal optical sensor for detecting weak light of IR up-conversion ink [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(7): 814-817. (in Chinese)  
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.
- [4] Ye Yan, Chen Linsen, Zhou Wang. Detecting light conversion characteristic of infrared up-conversion phosphor ink with confocal system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(2): 195-199. (in Chinese)  
叶燕,陈林森,周望.红外上转换油墨光转换特性共焦光学检测[J].红外与激光工程,2005,34(2): 195-199.
- [5] Yi Guangshun, Lu Huachang, Zhao Shuying, et al. Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er infrared-to-visible up-conversion phosphors[J]. *Nano Lett*, 2004, 4(11): 2191-2196.
- [6] Shalav A, Richards B S, Trupke T, et al. Application of NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 013505.
- [7] Ana Maria Pires, Osvaldo Antonio Serra, Stephan Heer, et al. Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er,Yb phosphor[J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 063529.
- [8] Suyver J F, Grimm J, van Veen M K, et al. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>[J]. *J Lumin*, 2006, 117: 1-12.
- [9] Bao Zhenyu, Lu Chunhua, Ni Yaru. Stability of near-infrared up-conversion luminescent materials [J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition)*, 2009, 31(6): 59-62. (in Chinese)  
包震宇,陆春华,倪亚茹.近红外上转换发光材料的稳定性[J].南京工业大学学报(自然科学版),2009,31(6): 59-62.
- [10] Xie Dabing, Hua Wenshen, Liu Bingqi, et al. Short wave infrared detector array based on IR up-conversion [J]. *Infrared Technology*, 2010, 32(1): 6-10. (in Chinese)  
谢大兵,华文深,刘秉琦,等.基于红外上转换原理的短波红外阵列探测器研究[J].红外技术,2010,32(1): 6-10.
- [11] Bhupendra Joshi, Kshetri Yuwaraj K, Rajesh Adhikari, et al. IR to visible upconversion luminescence of transparent (Mg, Er)- $\alpha$ -Sialon ceramics [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 6455-6462.

- [12] Zhang Fan. High efficiency IR upconversion nano-materials for disease diagnosis and analysis [C]//Abstract Proceedings of 29Th Annual Academic Conference, 2014: 2. (in Chinese)  
张凡. 高效红外上转换纳米材料用于疾病诊断分析[C]//中国化学会第 29 届学术年会摘要集, 2014: 2.
- [13] He Guanghui, Bi Xueqing, Song Weiye, et al. NIR upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{CdSe}$  nanoheterostructures [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(5): 491–496. (in Chinese)  
何光辉, 毕雪晴, 宋维业, 等.  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{CdSe}$  纳米异质结构的近红外上转换发光性能 [J]. *发光学报*, 2015, 36(5): 491–496.
- [14] Hu Q, Seidelin Dam J, Pedersen C, et al. High-resolution mid-IR spectrometer based on frequency upconversion [J]. *Opt Lett*, 2012, 37(24): 5232–4.
- [15] Qiu Hailong, Yang Chunhui, Shao Wei, et al. Enhanced upconversion luminescence in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped fluoride active core/Active shell/Inert shell nanoparticles through directed energy migration [J]. *Nanomaterials*, 2014, 4: 55–68.
- [16] Zhu Jingyi, Mathes Tilo, Stahl Andreas D. Lower frequency region mid-infrared spectroscopy by chirped pulse upconversion [C]//XVIIIth International Conference on Ultrafast Phenomena, 2013, 41: 09004
- [17] Sang-Hyun Hwang, Su-Gyeong Im, Sang Soo Hah, et al. Effects of upconversion nanoparticles on polymerase chain reaction [J]. *Plos One*, 2013, 8(9): e73408.
- [18] Hamza Mohammed A, Khalil Asmaa Sh, Yaseen Hanna M, Synthesis of  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nano particles powder as IR filter via Sol-Gel [J]. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 3: 214–216.
- [19] Nadort Annemarie, Sreenivasan Varun K A, Song Zhen, et al. Quantitative imaging of single upconversion nanoparticles in biological tissue[J]. *Plos One*, 2013, 8(5):1–13.