

# 三维立体显示用稀土掺杂纯红色上转换发光氟氧化物玻璃陶瓷

尤凤奎<sup>1</sup>, 王少雄<sup>1</sup>, 郑嵩<sup>1</sup>, 张年丰<sup>1</sup>, 林世盛<sup>1</sup>, 陈大钦<sup>1,2</sup>

(1. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350117;  
2. 福建省先进高温超导材料工程研究中心, 福州 350117)

**摘要:** 三维立体显示技术图像逼真, 因能够实现实时交互和全视景、多角度观察而备受关注。在各项三维立体显示技术中, 基于透明上转换发光材料的静态体成像技术优势最为显著。鉴于此, 本工作中, 利用熔融-冷却-热处理制备方法, 得到了一种  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  共掺  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷; 利用  $\text{Er}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  之间的能量传递过程, 使得电子选择性布居,  $\text{Er}^{3+}$  红光发射增强, 实现了 980 nm 近红外激光器激发下的纯红光发射。借助自主搭建的三维立体显示原型器件, 可实现高色纯、高稳定纯红光三维静态/动态显示, 体现了所研发材料在新一代三维立体显示技术中的应用潜力。

**关键词:** 三维立体显示; 上转换发光材料; 稀土离子; 氟氧化物玻璃陶瓷

中图分类号: TQ171.733 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2455-08

网络出版时间: 2024-06-24



随着社会发展, 二维平面显示已不能满足人们需求。现实世界是立体的三维世界, 由于物体存在三维尺寸和空间位置关系, 原则上只有立体显示器才能够完全真实地重现客观世界的景象, 表现出实物的深度感、层次感、真实感<sup>[1-2]</sup>。相应的, 三维显示研究正如火如荼地进行。目前, 有多种技术可实现三维显示, 包括二维模拟三维显示、双目视差立体显示、三维立体显示<sup>[2]</sup>。其中, 二维模拟三维显示并未真正地产生物理景深; 双目视差立体显示具有视角变焦小, 易引发视疲劳等缺点, 此外需佩戴设备, 具有局限性<sup>[3]</sup>。与之相比, 三维立体显示技术图像逼真, 能够实现实时交互和全视景、多角度观察, 备受关注<sup>[4]</sup>。

实际上, 三维立体显示技术主要包括全息技术和体积式显示技术。全息技术一般只能展现静态光学图像。相比之下, 体积式显示更具真实性, 能够克服传统立体显示技术需借助辅助设备这一障碍, 在医学领域、军事领域、航空交通管制系统、娱乐购物场所具有广泛的应用前景<sup>[5]</sup>。进一步, 体积式

显示技术又包括旋转体扫描技术及静态体成像技术。旋转体扫描技术需要依靠屏幕的周期运动来构成成像空间, 不可避免地会带来噪声、振动、稳定性差、体积大等问题<sup>[6-7]</sup>。静态体成像技术是通过上转换发光技术来形成三维立体图像, 利用两束相互垂直的红外激光交叉作用于透明上转换发光材料中, 上转换发光材料在吸收近红外激光带来的多个低能光子后能够在对应波长释放出可见高能光子, 从而形成相应的发光像素点, 接着在三维空间进行寻址扫描, 再通过人眼“暂留效应”实现显示原色叠加, 即可显示出完整三维立体彩色图像<sup>[8]</sup>。显然, 透明上转换发光材料是静态体成像技术的核心部件, 加快其研发对于三维立体显示技术发展至关重要。

近年来, 熔融-冷却-热处理制备稀土离子掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷无论是在设计、制备、结构调控、性能调控, 还是在具体应用方面, 都取得了长足的进步<sup>[9-13]</sup>。稀土离子掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷是一类由纳米级氟化物晶体和无机玻璃所构成的多相复合材料。相较于氟化物胶体纳米晶而言,

收稿日期: 2023-11-21。 修订日期: 2023-12-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52272141, 51972060, 12074068, 52102159, 22103013, 12304442); 福建省自然科学基金(2022J05091, 2020J02017, 2021J06021, 2021J01190, 2020J01931, 2020H0026)。

第一作者: 尤凤奎(2000), 女, 硕士研究生。

通信作者: 林世盛(1994—), 男, 博士, 副教授;

陈大钦(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-21. Revised date: 2023-12-07.

First author: YOU Fengluan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: you.f.l@foxmail.com

Correspondent author: LIN Shisheng (1994—), male, Ph.D., Associate Professor.  
CHEN Daqin (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: linshisheng@fjnu.edu.cn; dqchen@fjnu.edu.cn

其优势显著,可以承受近红外激光的长时间辐照,具有使用稳定性<sup>[14–18]</sup>;另外,还拥有源自玻璃的加工灵活性,可制备为各类异形件。目前,基于已较为成熟的技术路线可以灵活设计玻璃与氟化物纳米晶的复合形式,获得结构、性能优化的稀土离子掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷,来满足特定的应用需求<sup>[19–20]</sup>。受益于丰富可调的光学特性,该类材料的应用呈多元化发展<sup>[21–22]</sup>。鉴于此,面向三维立体显示应用,可以认为稀土离子掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷上转换发光材料是一个十分优异的研究对象。

本工作中,以  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  共掺  $\alpha\text{-NaYF}_4$  制备纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷。利用  $\text{Er}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  之间的能量传递过程,使得电子选择性布居,  $\text{Er}^{3+}$  红光发射增强,在氟氧化物透明玻璃陶瓷上转换发光材料中实现了纯红光发射。并且,本工作首次将稀土掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷用于三维立体显示,借助自主搭建的三维立体显示原型器件,证明了所制备玻璃陶瓷可实现高色纯、高稳定纯红光三维静态/动态显示。

## 1 实验

### 1.1 氟氧化物透明玻璃陶瓷的制备

采用传统熔融–冷却–热处理制备稀土离子掺杂氟氧化物透明玻璃陶瓷,组分为  $60\text{SiO}_2\text{-}6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}19\text{NaF-xErF}_3\text{-yTmF}_3\text{-(}8\text{-x-y)YF}_3$  ( $x=0\sim1.6\%$ ,  $y=0\sim0.4\%$ , 摩尔分数)。为便于区分,样品标注中  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  含量均特指相对于  $8\%\text{YF}_3$  (摩尔分数) 的占比。原料为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (国药集团化学试剂有限公司) 和高纯  $\text{NaF}$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{TmF}_3$ 、 $\text{YF}_3$  (上海麦林生化科技有限公司)。将总量约 15 g 的原料充分研磨后,转移至刚玉坩埚,在马弗炉中  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  熔制 45 min,随后,熔体快速倒入  $300\ ^\circ\text{C}$  预热的铜模中成型,接着,  $450\ ^\circ\text{C}$  退火 10 h,自然冷却,消除内应力,即可得到前驱玻璃块体。最后,将前驱玻璃块体在  $650\ ^\circ\text{C}$  热处理 2 h,诱导氟化物纳米晶析出,即可得到最终的氟氧化物透明玻璃陶瓷。

### 1.2 表征

利用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku MiniFlex II,  $\text{Cu K}_\alpha$ )测试 X 射线衍射(XRD)谱,分析物相。采用加速电压为 200 kV 的 FEI Titan Cubed S-Twin 透射电子显微镜进行高分辨透射电子显微镜照片(TEM)和高角环形暗场–扫描透射电子显微镜照片(HAADF-STEM)显微形貌观察分析。采用综合热分析仪

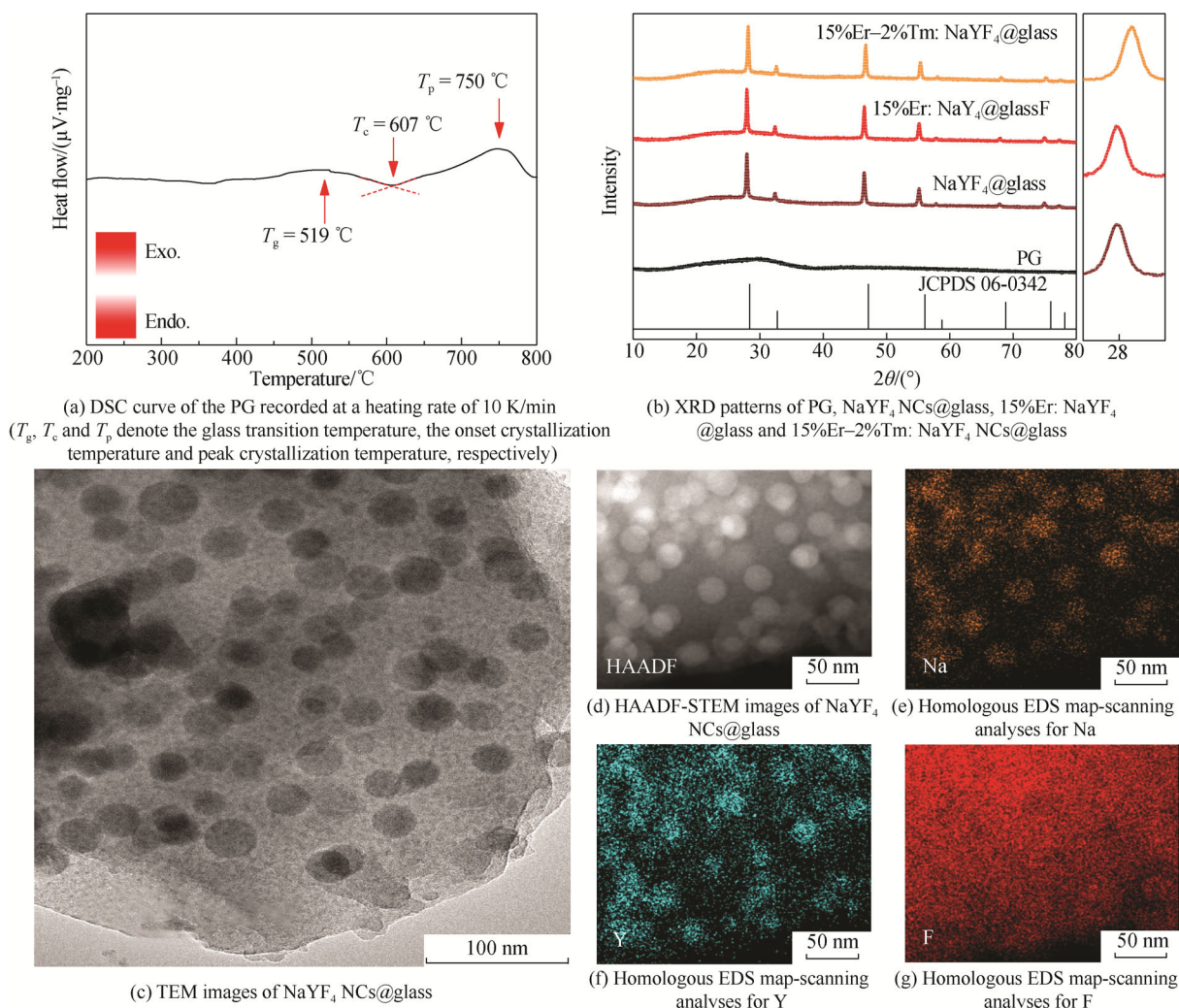
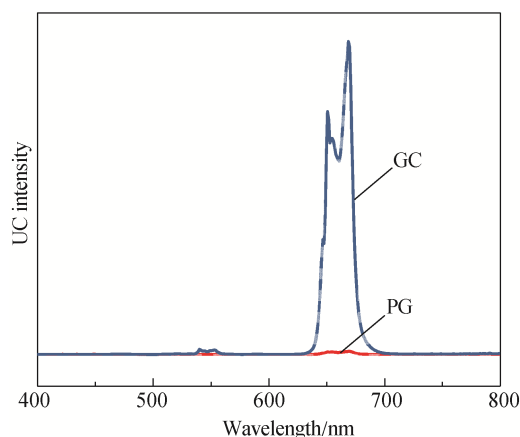
(Netzsch、STA449F3)进行差示扫描量热法(DSC)测试,样品质量约 20 mg,升温速率设为  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,使用坩埚为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  坩埚。利用配备 980 nm 连续/脉冲激光器光源的荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS1000),测试上转换发射光谱和荧光衰减曲线。变温上转换发射光谱中,温度控制由冷热台( $77\sim873\ \text{K}$ 、THMS600、Linkam Scientific Instruments)提供,分别将样品在对应温度保温 3 min,再利用 Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 进行光谱采集。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与结构

对前驱玻璃进行差热测试分析,图 1a 为前驱玻璃的 DSC 曲线。由图 1a 可见,其呈现出明显的析晶放热峰,玻璃化转变温度  $T_g$ 、析晶起始温度  $T_c$ 、放热峰值温度  $T_p$  分别约为  $519$ 、 $607$ 、 $750\ ^\circ\text{C}$ 。析晶起始温度  $T_c$  和玻璃化转变温度  $T_g$  的差值  $\Delta T$  是衡量玻璃体系析晶倾向的有效参数<sup>[23–25]</sup>。一般而言,当  $\Delta T$  约为  $100\ ^\circ\text{C}$  时,前驱玻璃具有最佳的成核和生长可控性; $\Delta T$  过大的玻璃体系难以实现热处理晶化; $\Delta T$  过小的玻璃体系析晶倾向过强,极易在熔融–冷却过程中发生不可控“自析晶”<sup>[26–27]</sup>。本研究中,玻璃体系的  $\Delta T$  为  $88\ ^\circ\text{C}$ ,接近  $100\ ^\circ\text{C}$ ,表明其具有良好的可控晶化能力。为便于研究,后续热处理温度和热处理时长固定为  $650\ ^\circ\text{C}$ ,保温 2 h。

图 1b 为前驱玻璃、氟氧化物透明玻璃陶瓷、单掺  $\text{Er}^{3+}$  氟氧化物透明玻璃陶瓷、共掺  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  氟氧化物透明玻璃陶瓷 4 种样品的 XRD 谱。对于前驱玻璃,可以观察到归属于铝硅酸盐玻璃的非晶峰包,表明了其完全非晶属性;热处理后的样品则成功产生“形核–生长”,出现了若干晶相衍射峰,这些衍射峰均与  $\alpha\text{-NaYF}_4$  晶相(JCPDS 06-0342)相对应。同时,无掺、单掺  $\text{Er}^{3+}$ 、共掺  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  样品的晶相衍射峰也均与标准卡片一致,表明掺杂稀土离子未导致杂相产生。 $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  半径相同( $r=1.16\ \text{\AA}$ ),单掺  $\text{Er}^{3+}$  样品 XRD 衍射峰无明显偏移;而  $\text{Tm}^{3+}$  半径( $r=0.99\ \text{\AA}$ )明显小于  $\text{Y}^{3+}$ ,导致  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  共掺样品 XRD 衍射峰朝大角度方向移动。同时,对  $15\%\text{Er}\text{-}2\%\text{Tm}:\text{NaYF}_4$  的前驱玻璃和热处理后的玻璃陶瓷进行了 980 nm 激光激发下上转换发射光谱的对比测试,晶化后,上转换发光明显增强(见图 2),这些均证明部分稀土离子  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  成功进入了  $\text{NaYF}_4$  晶格中。

图 1  $\text{NaYF}_4$  纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷的物相鉴定与微观结构Fig. 1 Phase identification and microstructure analysis of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals ( $\text{NaYF}_4$  NCs@glass)

PG is precursor glass. GC is glass ceramic.

图 2 980 nm 激光激发下, 15%Er-2%Tm:  $\text{NaYF}_4$  NCs@glass 前驱玻璃和玻璃陶瓷的上转换发射光谱Fig. 2 Upconversion (UC) emission spectra of the  $\text{NaYF}_4$  NCs@glass doped with 15%Er-2%Tm samples before/after thermally-driven glass crystallization excited by 980 nm laser

热处理后得到的透明玻璃陶瓷透射电镜分析表明, 晶粒在玻璃基体中呈单分散分布(见图 1c)。若析出的纳米晶分布无序, 将造成玻璃陶瓷块体样品的上转换发光强度不均匀, 影响显示图案。显然, 材料中  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶的高度有序分布有助于三维立体显示应用。同时, 因析出的为纳米晶, 玻璃热处理前后透过率无明显变化, 均具有高透明性(见图 3)。并且, 由于  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶和玻璃基体在组成元素的原子序数上差距悬殊: ( $Z_Y=39$ ,  $Z_{Al/Si}=13/14$ ), 高角环形暗场-扫描透射电子显微镜照片(见图 1d)具有明显的明暗衬度,  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶为明, 玻璃基体为暗。图 1e~图 1g 为 EDS 面分析结果。由图 1e~图 1g 可见, 在析出  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶处, 相比于 F 元素, Na 元素、Y 元素的富集更加显著, 可能归因于残余非晶相组成中 F 元素含量仍较多。

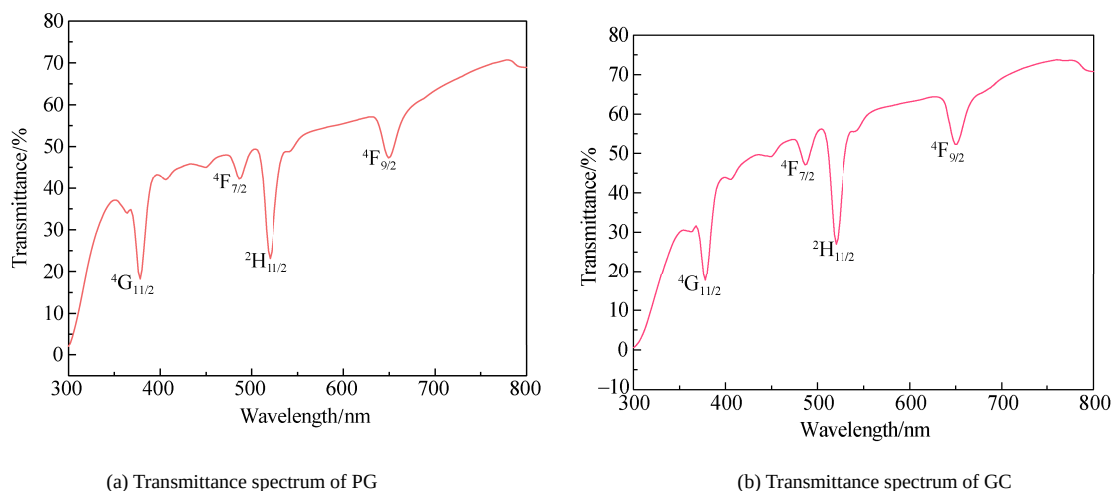


图3 前驱玻璃和玻璃陶瓷透过谱

Fig. 3 Transmittance spectra of the PG and GC

## 2.2 室温光谱特性

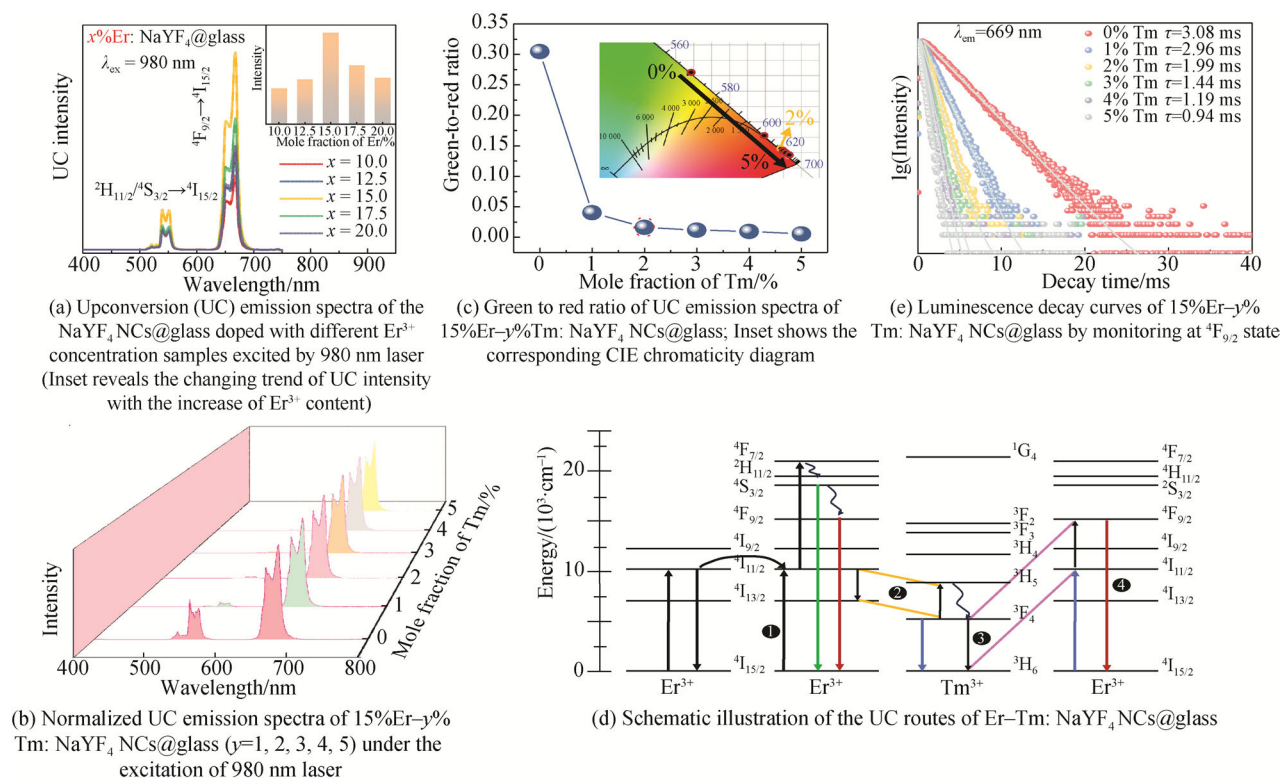
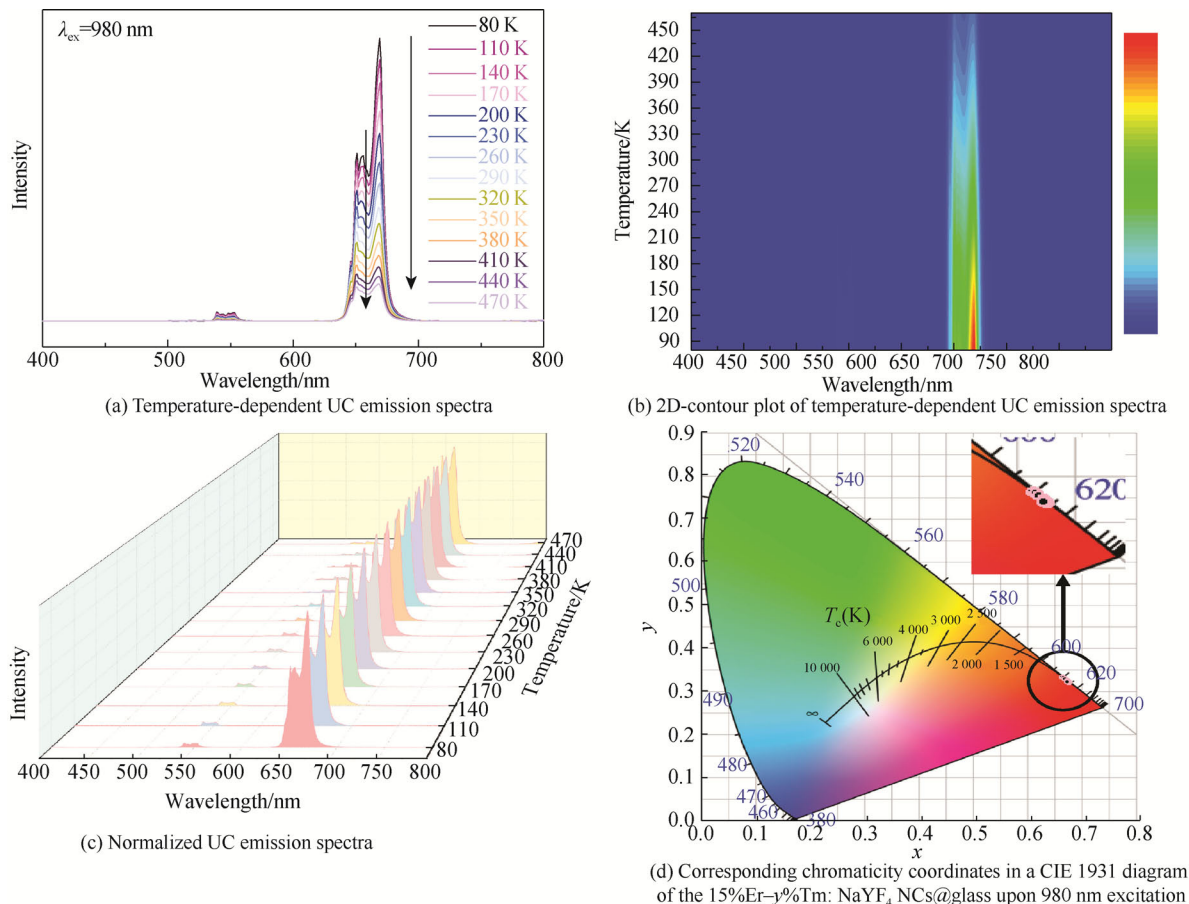
共掺杂稀土离子能量传递是获得上转换纯色发光的有效策略<sup>[28]</sup>。首先进行了单掺  $\text{Er}^{3+}$  的含量影响探究,结果如图 4a 所示。在 980 nm 近红外激光激发下,上转换发射光谱表现出  $\text{Er}^{3+}$  典型的  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁,显然,  $\text{Er}^{3+}$  的最佳掺杂比例为 15%。随后,为了实现纯红色上转换发光,固定  $\text{Er}^{3+}$  含量为 15%,共掺杂不同含量的  $\text{Tm}^{3+}$ ,以获得共掺  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ :  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷。

由图 4b 可见,由于发生了从  $\text{Tm}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的能量传递,无法检测到  $\text{Tm}^{3+}$  发射峰,随着  $\text{Tm}^{3+}$  含量增加,  $\text{Er}^{3+}$  的红光发射逐渐显著。相应的绿光发射与红光发射的积分强度比逐渐减小,红光色纯逐渐提高(见图 4c)。值得注意的是,当  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂含量超过 2% 时,绿光与红光的比值趋于稳定,插图中的色坐标变化可以加以佐证。从发射光谱来看,共掺杂  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  可以实现纯红色上转换发光。进一步探究了其机理,如图 4d 所示,  $\text{Er}^{3+}$  位于基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$  的电子通过连续多光子吸收达到激发态能级  $^4\text{I}_{11/2}$ ,同时,相邻的  $\text{Er}^{3+}$  通过交叉弛豫将能量传递给前者,使其跃迁至更高的激发态能级  $^4\text{F}_{7/2}$ ,而后者自身通过无辐射弛豫至基态能级(过程 1)。随后,处于  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的电子由于晶格振动而无辐射弛豫至较低的  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2}$  能级,布居在这些能级的电子会进一步跃迁回基态能级  $^4\text{I}_{15/2}$ ,从而分别产生绿光发射和红光发射。通过共掺杂  $\text{Tm}^{3+}$ ,由于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_5$  和  $^3\text{F}_4$  能级间隔与  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  能级间隔相近,有利于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{I}_{13/2}$  能级向  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_5$  和  $^3\text{F}_4$  能级下坡转移,同时  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{F}_4$  能级与基态  $^3\text{H}_6$  之间的能隙较大,原则上禁止无辐射多声子弛豫过程,电子将有效地“停留”

在  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{F}_4$  能级,有助于通过 ETU 能量传递过程促进电子向  $\text{Er}^{3+}$  红光发射能级  $^4\text{F}_{9/2}$  布居(过程 3),从而导致红光发射增强(过程 4)<sup>[29–31]</sup>。随后,测试了 15%  $\text{Er-y}\%\text{Tm}$ :  $\alpha\text{-NaYF}_4$  ( $y=1, 2, 3, 4, 5$ , 摩尔分数)纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷监测 669 nm 发射的荧光衰减曲线。由图 4e 可见,随着  $\text{Tm}^{3+}$  逐渐引入,  $\text{Er}^{3+}$  的红光荧光寿命并未因  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  之间的能量传递而增加,反而明显缩短。其原因可能与  $\text{Tm}^{3+}$  的逐渐引入导致  $\text{Er}^{3+}$  电子结构局域对称性降低、从而部分解除  $\text{Er}^{3+}$  的 4f–4f 禁戒跃迁有关,该效应起主导作用,使得跃迁速率变快,荧光衰减时间缩短。

## 2.3 变温光谱

由于激光具有高能量密度和高方向性,辐照样品后会在其表面产生热聚焦,导致局部温度升高,从而可能导致上转换发光材料产生色漂移。为此,测试了 980 nm 激光激发下,15% $\text{Er}$ –2% $\text{Tm}$ :  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷在 80~470 K 的变温上转换发射光谱。由图 5a~图 5b 可见,随着温度升高,发射光谱强度逐渐下降,但峰形基本保持不变。图 5c 将所有光谱以  $\text{Er}^{3+}$  669 nm 处发射峰为基准进行归一化。由图 5c 可见,随温度升高,红色发光强度与绿色发光强度无明显相对改变,这是由于在此情况下  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  能级和  $^4\text{F}_{9/2}$  能级上的电子是独立布居的,  $\text{Er}^{3+}$  的绿光能级( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ )和红光能级( $^4\text{F}_{9/2}$ )之间不存在直接的温度依赖电子相关性,峰形几乎不受温度影响<sup>[32]</sup>。相应地,色坐标变化极其微小,色坐标均约(0.676 7, 0.321 1),具有较高红光色纯度,有助于实现广色域三维立体显示,证实所开发稀土掺杂纯红色上转换发光氟氧化物玻璃陶瓷具有优异的色度稳定性(见图 5d)。

图 4  $\text{NaYF}_4$  纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷的上转换发光性能与能量传递图解Fig. 4 UC emission spectra and schematic illustration of the UC routes for the  $\text{NaYF}_4\text{ NCs@glass}$ 图 5 在 980 nm 激发下, 15%Er-2%Tm:  $\text{NaYF}_4\text{ NCs@glass}$  的色度稳定性Fig. 5 Colorimetric stability of the 15%Er-2%Tm:  $\text{NaYF}_4\text{ NCs@glass}$  upon 980 nm excitation

## 2.4 应用可行性

图 6a 为自主搭建的三维立体显示原型器件装置图。由图 6a 可见, 自主搭建的三维立体显示原型器件由 980 nm 激光器、光纤、XY 轴振镜扫描系统、菲涅尔透镜、Z 轴同步电机以及柔性屏构成。将切割、抛光后的 15%Er–2%Tm:  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷固定于 Z 轴同步电机; 980 nm 激光通过光纤引导到 XY 轴振镜扫描系统; 在 Z 轴同步电机和 XY 扫描系统协同作用下, 15%Er–2%Tm:  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷可以呈现出预设的纯红光三维图像(见图 6b)。除静态图像外, 还可基于所开发上转换发光材料获得纯红光三维动画(见图 6c, 附件视频)。以上结果体现了该材料在新一代三维立体显示技术中的巨大应用潜力。

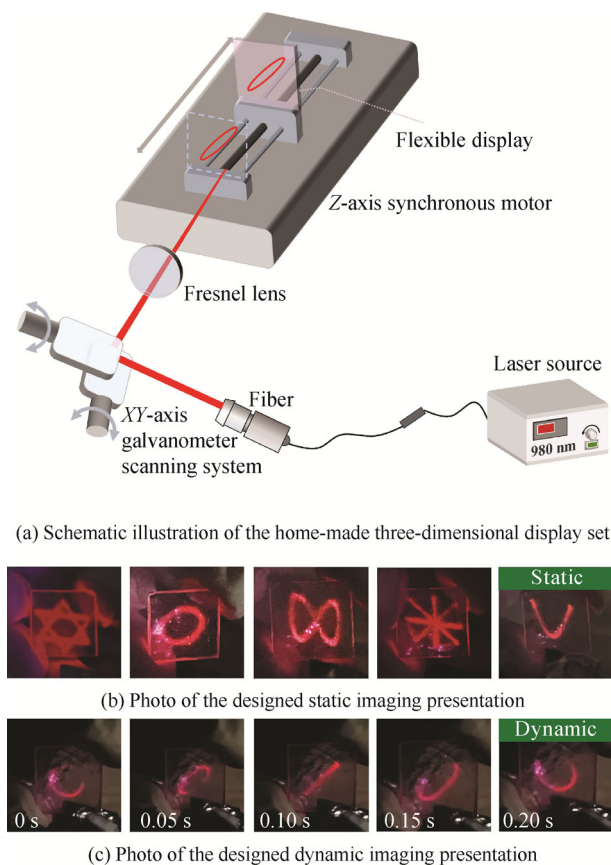


图 6 15%Er–2%Tm: NaYF<sub>4</sub> NCs@glass 的三维立体显示应用可行性展示

Fig. 6 Demonstration experiments for three-dimensional display of 15%Er–2%Tm: NaYF<sub>4</sub> NCs@glass

## 3 结论

综上所述, 通过传统熔融–冷却–热处理, 可以成功地在铝硅酸盐玻璃内部成核–生长出 Er<sup>3+</sup>和

Tm<sup>3+</sup>共掺  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米晶。利用 Er<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>之间的能量传递过程, 15%Er–2%Tm:  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米晶透明玻璃陶瓷可实现纯红色上转换发光, 色坐标约为 (0.676 7, 0.321 1)。受益于 Er<sup>3+</sup>的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级上的电子是独立布居的, Er<sup>3+</sup>的绿光能级 (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) 和红光能级 (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>) 之间不存在直接的温度依赖电子相关性, 峰形几乎不受温度影响, 随温度升高无明显色漂移。并且, 基于 15%Er–2%Tm:  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米晶氟氧化物透明玻璃陶瓷的自主搭建三维立体显示原型器件可实现高色纯、高稳定纯红光三维静态/动态显示。所开发材料具有为新一代三维立体显示技术提供红光原色的应用潜力, 同时本工作也可作为纯色透明上转换材料的开发提供新思路。

## 补充材料

本文的电子补充材料见网络版 (<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20240624.1130.001>)。

## 参考文献:

- [1] BLUNDELL B G. On the uncertain future of the volumetric 3D display paradigm[J]. 3D Res, 2017, 8(2): 122.
- [2] GENG J. Three-dimensional display technologies[J]. Adv Opt Photonics, 2013, 5(4): 456–535.
- [3] LEE B. Three' Dimensional[J]. Phys Today, 2013, 66(4): 36.
- [4] SMALLEY D E, NYGAARD E, SQUIRE K, et al. A photophoretic-trap volumetric display[J]. Nature, 2018, 553(7689): 486–490.
- [5] MCINTIRE J P, HAVIG P R, GEISELMAN E E. What is 3D good for? A review of human performance on stereoscopic 3D displays[C]//SPIE Defense, Security, and Sensing. Proc SPIE 8383, Head- and Helmet-Mounted Displays XVII; and Display Technologies and Applications for Defense, Security, and Avionics VI, Baltimore, Maryland, USA. 2012, 8383: 280–292.
- [6] KOUDSI B, REFAI H, SLUSS J J. Scalable upconversion medium for static volumetric display[J]. J Disp Technol, 2015, 11(3): 266–272.
- [7] REFAI H H. Improving resolution and image space in a static volumetric 3-D display[J]. J Soc Info Display, 2010, 18(12): 1065–1070.
- [8] REFAI H H. Static volumetric three-dimensional display[J]. J Disp Technol, 2009, 5(10): 391–397.
- [9] GAO S N, WU Y, JIA D S, et al. Preparation of the up-conversion glass-ceramics and its synergistic effect on the photocatalytic degradation of photocatalyst[J]. Ceram Int, 2023, 49(17): 28283–28296.
- [10] ZHANG Y X, YING W T, HE J Y, et al. Dual-wavelength enhanced upconversion luminescence properties of Li<sup>+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb glass-ceramic for all-optical logic operations[J]. Dalton Trans, 2023, 52(10): 2948–2955.
- [11] LI Z C, TAN L L, CHEN C Y, et al. The effect of melt-homogenization and heat-treatment on the optical properties of the rare earth doped oxyfluoride glass-ceramics[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 593: 121773.
- [12] QUIMBY R S, TICK P A, BORRELLI N F, et al. Quantum efficiency of Pr<sup>3+</sup> doped transparent glass ceramics[J]. J Appl Phys, 1998, 83(3): 1511–1515.

- 1649–1653.
- [13] AUZEL F, LIPINSKA-KALITA K E, SANTA-CRUZ P. A new  $\text{Er}^{3+}$ -doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width[J]. *Opt Mater*, 1996, 5(1/2): 75–78.
- [14] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 97: 38–96.
- [15] ZHAO J B, ZHENG X L, SCHARTNER E P, et al. Upconversion nanocrystal-doped glass: A new paradigm for photonic materials[J]. *Adv Opt Mater*, 2016, 4(10): 1507–1517.
- [16] WANG S X, CHEN J K, LIN J D, et al. Nanocrystallization of lanthanide-doped  $\text{KLu}_2\text{F}_7\text{--KYb}_2\text{F}_7$  solid-solutions in aluminosilicate glass for upconverted solid-state-lighting and photothermal anti-counterfeiting[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(46): 14571–14580.
- [17] WEI Y L, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, ZHAO J T. Recent advances in hybrid optical materials: Integrating nanoparticles within a glass matrix[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(21): 1900702.
- [18] CHEN J K, WANG S X, LIN J D, et al.  $\text{CsRe}_2\text{F}_7$ @glass nanocomposites with efficient up-/down-conversion luminescence: From *in situ* nanocrystallization synthesis to multi-functional applications[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(46): 22359–22368.
- [19] WANG S X, ZHU J W, HE Y W, et al. Invisible NIR spectral imaging and laser-induced thermal imaging of  $\text{Na}(\text{Nd/Y})\text{F}_4$ @glass with opposite effect for optical security[J]. *Laser Photonics Rev*, 2022, 16(8): 2200039.
- [20] KANG S L, HUANG Z P, LIN W, et al. Enhanced single-mode fiber laser emission by nano-crystallization of oxyfluoride glass-ceramic cores[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(17): 5155–5162.
- [21] NAZABAL V, POULAIN M, OLIVIER M, et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications[J]. *J Fluor Chem*, 2012, 134: 18–23.
- [22] KESAVULU C R, SREEDHAR V B, JAYASANKAR C K, et al. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly  $\text{Er}^{3+}$ -doped novel oxyfluoride glasses for photonic application[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 51: 336–344.
- [23] MAHADEVAN S, GIRIDHAR A, SINGH A K. Calorimetric measurements on As-Sb-Se glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1986, 88(1): 11–34.
- [24] GOEL A, SHAABAN E R, MELO F C L, et al. Non-isothermal crystallization kinetic studies on  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$  glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2007, 353(24/25): 2383–2391.
- [25] CABRAL A A, CARDOSO A A D, ZANOTTO E D. Glass-forming ability *versus* stability of silicate glasses. I. Experimental test[J]. *J Non Cryst Solids*, 2003, 320(1/3): 1–8.
- [26] XIA F, ZHANG X H, REN J, et al. Glass formation and crystallization behavior of a novel  $\text{GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--PbS}$  chalcogenide glass system[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(7): 2154–2157.
- [27] LIN C G, CALVEZ L, BUREAU B, et al. Second-order optical nonlinearity and ionic conductivity of nanocrystalline  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--LiI}$  glass-ceramics with improved thermo-mechanical properties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(15): 3780–3787.
- [28] CHEN X L, CHEN X Y, ZHAI X S, et al. Remarkably enhanced red upconversion emission in  $\beta\text{-NaLuF}_4$ : Er, Tm microcrystals *via* ion exchange[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(28): 10713–10721.
- [29] CHAN E M, HAN G, GOLDBERG J D, et al. Combinatorial discovery of lanthanide-doped nanocrystals with spectrally pure upconverted emission[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3839–3845.
- [30] 秦冠仕, 秦伟平, 陈宝玖, 等.  $\text{Tm}^{3+}$ 和  $\text{Er}^{3+}$ 共掺杂氟氧化物玻璃陶瓷材料结构和上转换发光性质的研究[J]. *发光学报*, 2001, 22(4): 397–400. QIN Guanshi, QIN Weiping, CHEN Baojiu, et al. *Chin J Lumin*, 2001, 22(4): 397–400.
- [31] 秦冠仕, 秦伟平, 陈宝玖, 等. 氟氧化物玻璃陶瓷中高效低阈值的红色上转换发光现象[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(5): 705–708. QIN Guanshi, QIN Weiping, CHEN Baojiu, et al. *Spectrosc Spectr Anal*, 2002, 22(5): 705–708.
- [32] WANG J M, LIN H, CHENG Y, et al. A novel high-sensitive upconversion thermometry strategy: Utilizing synergistic effect of dual-wavelength lasers excitation to manipulate electron thermal distribution[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2019, 278: 165–171.

## Rare-Earth Doped Pure Red Upconversion Luminescent Oxyfluoride Glass Ceramics for Three-Dimensional Stereoscopic Displays

YOU Fengluan<sup>1</sup>, WANG Shaoxiong<sup>1</sup>, ZHENG Song<sup>1</sup>, ZHANG Nianfeng<sup>1</sup>, LIN Shisheng<sup>1</sup>, CHEN Daqin<sup>1,2</sup>

(1. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;

2. Fujian Province Engineering Research Center for Advanced High-Temperature Superconducting Materials, Fuzhou 350117, China)

### Extended Abstract

**Introduction** With the development of society, two-dimensional displays can no longer meet people's needs. Three-dimensional displays can completely reproduce the scene of world, showing the depth of the object, the sense of hierarchy, and reality because the real world is also three-dimensional. At present, there are a lot of techniques to realize three-dimensional displays, including two-dimensional analog three-dimensional displays, binocular parallax stereoscopic displays, and three-dimensional stereoscopic displays. Nevertheless, two-dimensional simulation three-dimensional display does not produce physical depth of field; Binocular parallax stereoscopic display is limited because of the disadvantages of small angle zoom, causing visual fatigue, and needing to assistant equipment. In contrast, three-dimensional stereoscopic display technology has attracted attention due to its realistic display effect, real-time interaction, and multi-angle observation. Among the related technologies, the static volume display technology based on transparent upconversion luminescent materials shows the most significant advantages.

**Methods** Appropriate composition design is a necessary condition for the nucleation and growth of fluoride nanocrystals in glass. In

this study, rare earth doped pure red upconversion luminescent oxyfluoride transparent glass ceramics were obtained via the conventional melt-quenching-thermal annealing method. The glass compositions (in mole) are  $60\text{SiO}_2\text{-}6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}19\text{NaF-xErF}_3\text{-yTmF}_3\text{-(}8\text{-x-y)YF}_3$  ( $x=0\text{--}1.6\%$ ,  $y=0\text{--}0.4\%$ ). The raw materials are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sinopharm Chemical Reagents Co., Ltd.), and high-purity NaF,  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{TmF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  (Shanghai Macklin Biochemical Technology Co., Ltd), which were weighed, mixed and ground in an agate mortar. The obtained mixtures were then placed in a sealed alumina crucible and melted at  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  for 45 min under ambient atmosphere. Subsequently, the glass melt was poured into a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  preheated copper mould and annealed at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h to relinquish the internal stress. Finally, the obtained bulk glass was heat-treated at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h to induce in-situ fluoride crystallization inside the glass to obtain oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals ( $\text{NaYF}_4\text{@glass}$ ).

**Results and discussion** For  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$ , the influence of  $\text{Er}^{3+}$  doped content was explored and an optimal  $\text{Er}^{3+}$  concentration of 15% was confirmed. Meanwhile, with the increase of co-doped  $\text{Tm}^{3+}$  content, the red emission of  $\text{Er}^{3+}$  gradually enhanced due to the energy transfer process between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ . Correspondingly, the color purity of red emission increased to realize the pure red emission upon the 980 nm near-infrared laser excitation. In addition, the temperature dependent spectra (from 80 K to 470 K) of 15%Er–2%Tm:  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$  were tested. Owing to the electrons at the  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  levels of  $\text{Er}^{3+}$  were populated independently, there was no direct temperatures-dependent electron correlation between the green ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ) and red ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) levels of  $\text{Er}^{3+}$  ions. With the increase of temperature, the shape of the emission peak remained basically unvaried, indicating excellent chromatic stability. Ultimately, the  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$ -based three-dimensional prototype display device showed three-dimensional static/dynamic designed red patterns with high color purity and high stability, providing its potential use in new-generation three-dimensional stereoscopic display technology.

**Conclusions** In summary,  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$  can be successfully prepared via conventional melt-quenching-thermal annealing method. The optimized 15%Er–2%Tm co-doped  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$  can achieve pure red upconversion luminescence due to the energy transfer process between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ . Owing to that the electrons in the  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  levels of  $\text{Er}^{3+}$  are independently populated, there is not direct temperature-dependent electron correlation between the green energy level ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ) and the red energy level ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) of  $\text{Er}^{3+}$ . Moreover, the  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4\text{@glass}$ -based three-dimensional prototype display device is constructed. This study can provide a new idea for the development of pure color transparent upconversion materials for three-dimensional stereoscopic display.

**Keywords** three-dimensional stereoscopic displays; upconversion materials; rare earth; oxyfluoride glass ceramics