

ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺ 转光膜的制备及其在 蓝光危害防护中的应用

莫忠¹, 梁立容²

¹中山大学新华学院生物医学工程学院, 广东 广州 510520;

²中山大学新华学院信息科学学院, 广东 广州 510520

摘要 采用化学溶液沉积法,在石英玻璃上制备了 ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺ (Eu-YSZ) 转光膜,研究了 Eu³⁺、Y³⁺ 掺杂浓度对薄膜的晶体结构、表面形貌和光学性能的影响。在波长为 396 nm 的紫外光和波长为 466 nm 的蓝光照射下, Eu-YSZ 薄膜可发射出发光中心在 593 nm 和 609 nm 附近的红光带,这归因于 Eu³⁺ 离子的能级跃迁,且薄膜在可见光区间具有较高的透过率。研究表明, Eu-YSZ 转光膜有利于减少短波蓝光对人眼视网膜造成的伤害。

关键词 薄膜; ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺; 转光膜; 蓝光危害; 化学溶液沉积

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.053102

Preparation of ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺ Light Conversion Film and Its Application in Protection Against Blue Light Hazard

Mo Zhong¹, Liang Lirong²

¹ School of Biomedical Engineering, College of Xinhua, Sun Yat-Sen University,

Guangzhou, Guangdong 510520, China;

² School of Information Science, College of Xinhua, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510520, China

Abstract The ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺ (Eu-YSZ) light conversion films are prepared on the fused silica substrates by using the chemical solution deposition method. The effects of Eu³⁺ and Y³⁺ doping concentrations on crystal structure, surface morphology and optical properties of thin films are investigated. Under the irradiation of ultraviolet light with a wavelength of 396 nm and blue light with a wavelength of 466 nm, the Eu-YSZ thin films show bright red emission bands centered at 593 nm and 609 nm, which are attributed to the energy level transitions of Eu³⁺ ions. In addition, the thin films show a relatively high visible light transmittance. The study suggests that the Eu-YSZ light conversion films are beneficial to reduce the damage of short wave blue light to the retina of human eyes.

Key words thin films; ZrO₂:Eu³⁺, Y³⁺; light conversion films; blue light hazard; chemical solution deposition

OCIS codes 310.6860; 160.4670; 310.1860; 310.6845

1 引言

蓝光对人体的危害主要是指在 400~500 nm 波段辐射下,光化学作用导致人眼视网膜损伤;可见光中的短波蓝光成分还会抑制大脑松果体中褪黑色素的分泌并增加肾上腺皮质激素的生成,进而改变生理节律等^[1-4]。

1966年, Noell等^[5]发现,蓝光能够引起视杆细胞的损伤。2001年, Dawson等^[6]对恒河猴进行了发光二极管(LED)蓝光危害实验,证实了蓝光能对灵长类动物的视网膜造成损害。2011年, Youssef等^[7]研究了光对视网膜的危害原理和人眼的自我保护机制。中华医学会眼科学分会数据显示:在中国4.2亿的网民中, 63.5%的网民因蓝光辐射患有视力

收稿日期: 2017-11-09; 收到修改稿日期: 2017-11-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61672546)、中山大学新华学院科研基金(2017YB004)

作者简介: 莫忠(1985—),男,硕士,讲师,主要从事光电功能材料和医学电子技术方面的研究。

E-mail: mozhong86513@163.com

下降、白内障、失明等不同程度的眼疾。医学研究表明,短波蓝光具有极高的能量,能够穿透人眼的晶状体直达视网膜,对视网膜造成光化学损害,直接或间接导致黄斑区细胞的损害^[2-3]。

目前,市面上销售的蓝光防护镜和防护屏使用的是蓝光截止滤光片,其将光源中的蓝光部分反射掉,因此光源的总亮度会出现一定程度的减弱。实际上,可以利用荧光效应有针对性地吸收可见光源中的蓝光,并通过稀土离子的荧光辐射发射出红橙光,以补充光源亮度的损失,这样能使光源中的大部分蓝光衰减,让蓝光转换为对人眼伤害极小的红橙光。

ZrO₂ 具有较小的声子能量(约 470 cm⁻¹),同时其在室温下是一种宽禁带绝缘体,因此高质量的 ZrO₂ 是一种很好的光致发光基质材料。在光致发光材料中,吸收短波长的光而辐射出长波的过程称为下转换,又称为斯托克斯效应。稀土 Eu³⁺ 离子掺杂的光致发光具有发光谱带窄、色纯度高、光吸收能力强、转换效率高等特点,在生物医学(生物成像、荧光探针、靶向治疗)和医学光学等方面具有潜在的应用^[8-11]。Eu³⁺ 激活的发光材料的荧光发射起源于 4f⁶ (f 为电子亚层)电子组态内⁵D₀→⁷F_J (⁵D₀、⁷F_J 表示能级)能级间的跃迁,发光性质不易受基质材料影响,但受自旋选择规则和宇称选择规则的限制。跃迁前后自旋多重性不变,由于 Eu³⁺ 自旋-轨道的耦合程度较大,自旋选择规则在一定程度上可以被消除。而宇称禁戒取决于 Eu³⁺ 在晶格中的位置,若 Eu³⁺ 处于有严格反演对称中心的格位,将发生磁偶极跃迁(⁵D₀→⁷F₁),发射光以红橙光为主;若 Eu³⁺ 占据反演非对称中心,晶体场的奇次相可以将相反宇称态混合到 4f 组态能级中,此时电偶极跃迁不再是严格禁戒的,将发生受迫电偶极跃迁(⁵D₀→⁷F₂),发射红色荧光。

本文在石英玻璃上制备了 ZrO₂:Eu³⁺,Y³⁺ (Eu-YSZ)转光膜,研究了稀土掺杂浓度对薄膜的晶体结构、表面形貌以及光致发光性能的影响。

2 实 验

采用化学溶液沉积法,在石英玻璃衬底上制备了 Eu-YSZ 转光膜。首先,按不同掺杂浓度称取一定质量的正丙醇锆并加入乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶剂里;然后依照化学计量比计算出硝酸钪和醋酸铈的质量,称取后将它们加入到上述溶液中;再加入适量的乙二醇甲醚,将溶液稀释到要求的量,加热到 90 °C 保温并搅拌 10 min;最后自然冷却到室

温,得到物质的量浓度为 0.02 mol/L 的氧化锆前驱体溶液。将配制好的氧化锆前驱体溶液旋转涂覆于透明的石英玻璃衬底上,旋转速度为 3000 r/min,连续旋转 30 s。每次涂覆结束后,把湿膜放在 300 °C 的烤台上烘烤 5 min。如此重复 8 次,放入马弗炉中以 2 °C/min 的速率升温到 700 °C 并保温 1 h,然后自然冷却至室温,得到 Eu-YSZ 转光膜。

采用日本 Rigaku 公司的型号为 D/MAX 2200 VPC 的 X 射线衍射 (XRD) 仪分析薄膜的晶体结构,X 射线源为 CuK_α (波长为 0.154056 nm)。用日本电子株式会社的 JSM-6330F 场发射扫描电镜 (SEM) 和美国 Veeco 精密仪器有限公司的 Multimode SPM III a 原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌。利用日本 Shimadzu 公司的 RF-5301PC 型荧光光谱仪对薄膜中 Eu³⁺ 的发光光谱进行测量,利用日本岛津公司的 UV-3150 紫外可见光光度计测试样品的透射谱。

3 结果和讨论

不同掺杂含量的 92% ZrO₂:x% Eu₂O₃, (8-x)% Y₂O₃ (质量分数 x=0,1,3,5,7) 薄膜的 XRD 图如图 1 所示。薄膜制备在透明的石英玻璃基片上,并进行了 1 h 的 700 °C 退火处理。

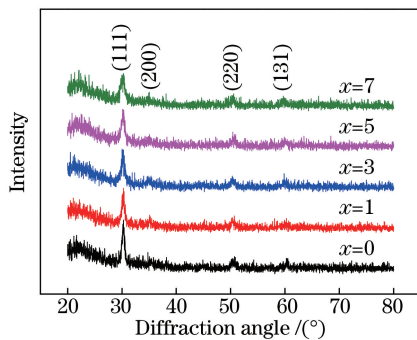


图 1 Eu-YSZ 薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Eu-YSZ thin films

从图 1 可以看出,曲线出现了 ZrO₂ 的特征衍射峰,对比粉末衍射标准联合会 (JCPDS) 卡中标准氧化锆的衍射峰,发现薄膜均呈现纯的立方相,没有出现其他杂质相,说明微量的 Eu³⁺ 和 Y³⁺ 的掺入并没有改变 ZrO₂ 薄膜的晶体结构,结果与吴师岗等^[12]报道的一致。

图 2(a)所示为 92% ZrO₂:5% Eu₂O₃, 3% Y₂O₃ 薄膜的表面 SEM 图,可以看出,ZrO₂ 薄膜的表面光滑、平整且致密均匀,没有出现裂纹。为了更好地展现其表面形貌,使用 AFM 进行观察,选择接触模

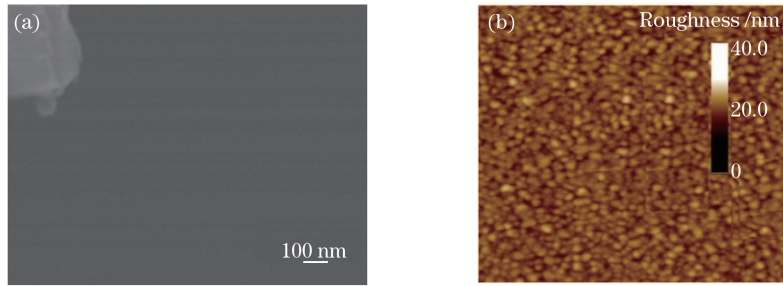


图2 Eu-YSZ 薄膜表面。(a) SEM图;(b) AFM图

Fig. 2 Eu-YSZ thin film surface. (a) SEM image; (b) AFM image

式,扫描范围为 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$,如图 2(b)所示,结果显示,薄膜的表面粗糙度约为 1.48 nm。

图 3(a)所示为石英玻璃衬底上经 $700\ ^\circ\text{C}$ 退火处理后 $92\% \text{ZrO}_2 : x\% \text{Eu}_2\text{O}_3, (8-x)\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 薄膜的发射谱,激发波长为 396 nm (466 nm 与 396 nm 激发薄膜的发射谱相同)。由图 3(a)可以看出,发射光谱包括发光中心分别为 593 nm 和 609 nm 的两个发光峰, $92\% \text{ZrO}_2 : 5\% \text{Eu}_2\text{O}_3, 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜

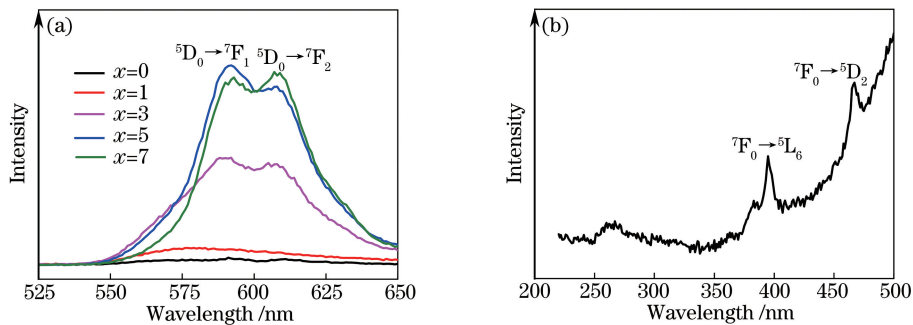


图3 Eu-YSZ 薄膜的(a)发射谱和(b)激发谱

Fig. 3 (a) Emission spectra and (b) excitation spectra of Eu-YSZ thin films

从 Eu-YSZ 薄膜的发射光谱图可以看出,当 Eu^{3+} 的掺杂浓度较小 ($x \leq 5$) 时,随着 Eu^{3+} 含量的增加,发光强度逐渐增大,且 593 nm 处的发光强度比 609 nm 处的大,可推测 Eu^{3+} 离子在薄膜中主要位于对称中心;而当 Eu^{3+} 的掺杂浓度大于 5% 时,发光强度达到饱和, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁产生的发射峰最强,属于电偶极跃迁,由此推测此时薄膜中 Eu^{3+} 主要位于非对称中心。

为了探讨 Eu^{3+} 光致发光有效的激发光波长,以 609 nm 为监测波长测试了 $92\% \text{ZrO}_2 : 5\% \text{Eu}_2\text{O}_3, 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜的激发谱,结果如图 3(b)所示,可以看出,激发谱包括位于 255 nm 左右的宽激发带及位于 396 nm 和 466 nm 的两个激发峰。通过对比 Eu^{3+} 的能级图,发现两个激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 的电子跃迁,属于 Eu^{3+} 的

中 Eu^{3+} 的室温发射特征峰最强(肉眼观察到明亮的红光)。由于 Eu^{3+} 的发光是 f 电子态之间的跃迁, 593 nm 和 609 nm 发射峰分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。若 Eu^{3+} 在晶体中位于对称中心位置,跃迁规律与自由离子的类似,主要表现为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (593 nm) 的跃迁发射;若 Eu^{3+} 不在对称中心位置,宇称选择定则可能发生松动,宇称禁戒被解除, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (609 nm) 跃迁发射占优势。

本征激发峰。而 255 nm 处的宽激发带则是 ZrO_2 基质中 Eu^{3+} 的电荷迁移态吸收激发所致,电荷迁移态吸收相当于电子从基质能带跃迁到 Eu^{3+} 中心,表面附近的配位不足等缺陷导致价带顶附近存在表面能级,故电荷迁移态吸收导致激发峰红移至 255 nm 附近^[12-13]。 Eu^{3+} 的能级以及 ZrO_2 基质中 Eu^{3+} 的发光机制如图 4 所示。

图 5 所示为 $92\% \text{ZrO}_2 : 5\% \text{Eu}_2\text{O}_3, 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $92\% \text{ZrO}_2 : 7\% \text{Eu}_2\text{O}_3, 1\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜的透射谱。可以看出,在可见光区间,薄膜具有良好的光学透过率,平均透过率大于 90%;从可见光到紫外波段,薄膜的透过率逐渐减小,并截止于 210 nm 处,正好对应于 ZrO_2 薄膜的基质吸收。根据 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ (a 为吸收系数, h 为普朗克常量, ν 为频率) 的线性关系,拟合得到薄膜的直接带隙的宽度分别为 5.67 eV 和 5.70 eV,如图 5 中插图所示,这个数值与文献[14]

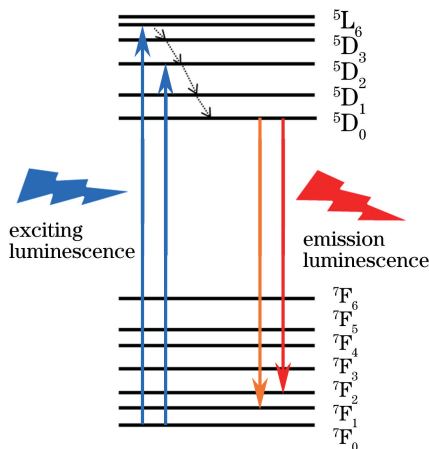
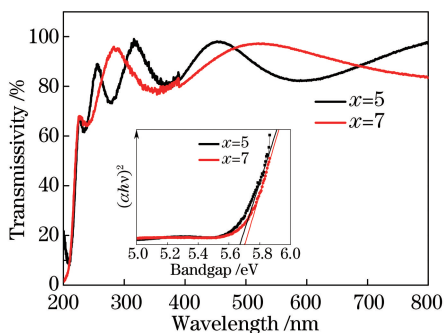
图4 Eu^{3+} 的能级图和能量传递过程Fig. 4 Energy level diagram of Eu^{3+} ions and energy transfer processes

图5 Eu-YSZ 转光膜的光学透射率

Fig. 5 Optical transmissivity of Eu-YSZ light conversion films

报道的 ZrO_2 薄膜的能带宽度 5.8 eV 接近。结果表明, Eu^{3+} 、 Y^{3+} 的掺入并没有明显地改变 ZrO_2 薄膜的禁带宽度。

Eu-YSZ 转光膜的结构示意图如图 6 所示, 薄膜中的 Eu^{3+} 能够吸收短波长的蓝紫光及紫外线, 并发射波长为 550~640 nm 的荧光。Eu-YSZ 转光膜可用作平板显示器、LED 台灯、大屏手机和蓝光防护镜片的蓝光转换层, 能减少高能短波蓝紫光对人眼视网膜造成的视觉性光生物伤害, 有利于蓝光安全防护和健康照明。

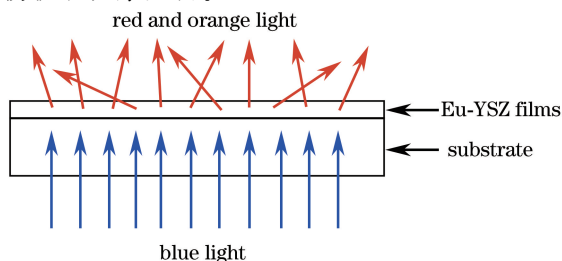


图6 Eu-YSZ 转光膜的结构示意图

Fig. 6 Structural diagram of Eu-YSZ light conversion films

4 结 论

采用化学溶液沉积法, 在石英玻璃上制备了 Eu-YSZ 转光膜。荧光光谱显示, 在短波蓝紫光及紫外光激发下, Eu-YSZ 转光膜会发射波长为 550~640 nm 的可见光, 且薄膜在可见光区间具有较高的透过率。Eu-YSZ 转光膜能够吸收短波蓝紫光及紫外光, 是减少短波蓝光对人眼伤害的一条有效途径, 在平板显示、LED 台灯、大屏手机和蓝光防护镜片等领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Yang C P, Fang W Q, Liu M B, *et al.* Blue light hazard and non-visual biological effects of LED backlight displayer under different color temperature[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(10): 101701.
杨超普, 方文卿, 刘明宝, 等. 不同色温 LED 背光源的蓝光危害和非视觉生物效应[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(10): 101701.
- [2] Yang C P, Fang W Q, Wang Z, *et al.* Comparative study on blue light hazard and circadian effect of different displays[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(12): 121701.
杨超普, 方文卿, 王昭, 等. 不同显示器的蓝光危害及节律效应比较研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(12): 121701.
- [3] Zhao J J, Qiao B, Guo F, *et al.* Research of LED blue light hazard[J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2015, 26(1): 84-87.
赵介军, 乔波, 过峰, 等. LED 蓝光危害研究[J]. *照明工程学报*, 2015, 26(1): 84-87.
- [4] Rao F, Zhu X F, Xu A C, *et al.* Effect of retina illuminance, circadian rhythm and blue light hazard of LED backlight display on the human of different ages [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(4): 0417003.
饶丰, 朱锡芳, 徐安成, 等. LED 背光显示器对不同年龄人视网膜照度、节律效应和蓝光危害的影响[J]. *光子学报*, 2015, 44(4): 0417003.
- [5] Noell W K, Walker V S, Kang B S, *et al.* Retinal damage by light in rats[J]. *Investigative Ophthalmology*, 1966, 5(5): 450-473.
- [6] Dawson W, Nakanishi-Ueda T, Armstrong D, *et al.* Local fundus response to blue (LED and laser) and infrared (LED and laser) sources[J]. *Experimental Eye Research*, 2001, 73(1): 137-147.
- [7] Youssef P N. Retinal light toxicity[J]. *Eye*, 2011, 25(1): 1-14.

- [8] Zhao X, Vanderbilt D. Phonons and lattice dielectric properties of zirconia[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(7): 075105.
- [9] Assefa Z, Haire R G, Raison P E. Photoluminescence and Raman studies of Sm^{3+} and Nd^{3+} ions in zirconia matrices: Example of energy transfer and host-guest interactions[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(1/2): 89-95.
- [10] Reisfeld R, Zelner M, Patra A. Fluorescence study of zirconia films doped by Eu, Tb and Sm and their comparison with silica films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 301(4): 147-151.
- [11] Fu W M, Li W, Wang J. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ hollow spheres with superior luminescence and magnetic properties [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(1): 0106006.
付文明, 李旺, 王军. 荧光磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 空心球的制备与表征 [J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0106006.
- [12] Wu S G, Zhang H Y, Shao J D, *et al.* Structural and optical properties of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films[J]. *Acta Phoyonica Sinica*, 2007, 36(6): 1092-1096.
吴师岗, 张红鹰, 邵建达, 等. Y_2O_3 稳定 ZrO_2 薄膜的结构和光学特性 [J]. *光子学报*, 2007, 36(6): 1092-1096.
- [13] Ninjbadgar T, Garnweitner G, Börger A, *et al.* Synthesis of luminescent $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and their holographic sub-micrometer patterning in polymer composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(11): 1819-1825.
- [14] Yueh H K, Cox B. Luminescence properties of zirconium oxide films[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 323(1): 57-67.