

文章编号: 1005-5630(2021)01-0082-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2021.01.013

# 真空紫外辐照对 Lumogen 薄膜损伤及光学性能的影响

顾页妮<sup>1,2</sup>, 钱晓晨<sup>1,2</sup>, 吕燕磊<sup>1,2</sup>, 陶春先<sup>1,2</sup>

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 光学仪器与系统教育部工程研究中心, 上海 200093)

**摘要:** 为研究 Lumogen ( $C_{22}H_{16}N_2O_6$ ) 薄膜在真空紫外波段的光致发光特性及辐照损伤, 采用热阻蒸发法, 以氟化镁为基底制备 Lumogen 薄膜。使用真空紫外荧光光谱仪、原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见分光光度计等仪器分别对薄膜的光致发光特性、荧光强度衰减变化、表面形貌、透过率等进行测试与表征。实验结果表明, 真空紫外波段的最佳激发波长为 160 nm; 发射峰宽为 500~620 nm, 峰值位置是在 528 nm 处; 在 160 nm 激发波长持续辐照 20 h 后, 发射峰位置的荧光强度由快及慢地从 8.76 衰减为 0.83, 整体下降了 90.5%; 薄膜表面的均方根粗糙度从 10.96 nm 增加到 14.96 nm; 160 nm 真空紫外光的高光子能量使 Lumogen 分子中的荧光助色团—OH 断裂, 薄膜表面受损, 造成不可逆的破坏; 被真空紫外光持续辐照后的 Lumogen 薄膜在 250~450 nm 波段内的透过率下降了约 50%。研究表明, Lumogen 薄膜在持续高能真空紫外光辐照下, 薄膜表面会造成损伤, 光学性能会下降, 为其在紫外探测器件及航空航天领域的应用研究提供一定参考。

**关键词:** Lumogen 薄膜; 真空紫外辐照; 荧光薄膜性能

**中图分类号:** O 482.31 **文献标志码:** A

## Effect of vacuum UV radiation on Lumogen film damage and optical properties

GU Yeni<sup>1,2</sup>, QIAN Xiaochen<sup>1,2</sup>, LYU Yanlei<sup>1,2</sup>, TAO Chunxian<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Engineering Research center of Optical Instruments and Systems, Ministry of Education, University of Shanghai for Science and Technology Shanghai 200093, China)

**Abstract:** In order to study the photoluminescence characteristics and irradiation damage of Lumogen ( $C_{22}H_{16}N_2O_6$ ) film in the vacuum ultraviolet band, a thermal resistance evaporation method was used to prepare a Lumogen film with magnesium fluoride as the substrate. Vacuum ultraviolet fluorescence spectrometer, atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible spectrophotometer and other instruments were used to

收稿日期: 2020-05-05

作者简介: 顾页妮(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为荧光薄膜。E-mail: gyn0922@sina.com

通信作者: 陶春先(1981—), 男, 副教授, 研究方向为薄膜制备。E-mail: tao@usst.edu.cn

measure the photoluminescence characteristics, attenuation of fluorescence intensity, surface morphology, transmittance, etc. The experimental results show that the excitation wavelength in the vacuum ultraviolet band is 160 nm; the emission peak width is 500 ~ 620 nm; the peak position is at 528 nm. After continuous irradiation at the excitation wavelength of 160 nm for 20 hours, the fluorescence intensity at the emission peak position decreases from 8.76 to 0.83, and the overall decrease is 90.5%. The values of the root mean square (RMS) smoothness increases from 10.96 nm to 14.96 nm. The high photon energy of 160 nm vacuum ultraviolet light excites the fluorescence in Lumogen molecules. The chromophore  $-OH$  breaks and the film surface is damaged, causing irreversible damage. The transmittance of the Lumogen film irradiated by vacuum ultraviolet light in the 250 ~ 450 nm band decreased by about 50%. The research results show that under continuous high-energy vacuum ultraviolet light irradiation, the surface of the film will be damaged and the optical performance will deteriorate. This provides a reference for its application in the field of ultraviolet detection devices and aerospace.

**Keywords:** Lumogen thin film; vacuum UV radiation; properties of fluorescent thin film

## 引 言

紫外探测器上的荧光薄膜是一种优秀的下转换材料, 它可将对探测器响应较弱的紫外光转化为可见光。与无机材料相比, 有机材料具有更高的发光效率和更宽的发光颜色选择范围, 并且具有容易大面积成膜、种类繁多、使用条件相对简单、色彩丰富等特点<sup>[1]</sup>。在多种有机材料中, Lumogen ( $C_{22}H_{16}N_2O_6$ ) 具有强吸收、高效率、宽光谱等良好的光学特性<sup>[2]</sup>。自从美国国家宇航局 (NASA) 把 Lumogen 材料应用在哈勃太空望远镜和卡西尼-惠更斯号航天器等高端天文系统上后, 国内外学者们对其性质与应用展开了广泛的研究<sup>[3-7]</sup>。研究发现, Lumogen 薄膜在紫外光照射时, 能够发射出很强的黄绿色荧光, 并且不影响可见光在薄膜中透过<sup>[8]</sup>。Lumogen 薄膜的发射光谱与探测器响应光谱基本匹配, 因此可用于增强成像器件的紫外响应<sup>[9]</sup>。

本文采用物理气象沉积 (PVD) 法在氟化镁基底上制备 Lumogen 薄膜<sup>[10]</sup>。针对真空度为  $10^{-5}$  Pa 的真空环境下受紫外光辐照的光学性能变化, 分别采用真空紫外荧光光谱仪、原子力显微镜、扫描电子显微镜、分光光度计, 对 Lumogen 功能薄膜的表面形貌和光学性能进行了表征。测试 120~400 nm 紫外波段的激发和发射光谱, 研究其在真空紫外波段的辐照损伤和光致发光

特性。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

Lumogen® Yellow S0790 是一种偶氮甲碱染料, 其分子结构如图 1 所示。根据 Kasha 规则, 一切重要的光化学和光物理过程都是由最低激发单重态 ( $S_1$ ) 或最低激发三重态 ( $T_1$ ) 开始的<sup>[11]</sup>。最低激发三重态 ( $T_1$ ) 发出的是磷光, 最低激发单重态 ( $S_1$ ) 发出的是荧光, 故 Lumogen 发出的荧光是由第一激发态 ( $S_1$ ) 发出的。有机化合物的第一激发态通常有两种电子组态: 一种是  $S_1(\pi, \pi^*)$  态, 由于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁是一种允许的过程, 因此由  $(\pi, \pi^*)$  态发射荧光的辐射跃迁  $\pi^* \rightarrow \pi$  也是允许的; 另一种是  $S_1(n, \pi^*)$  态, 由于  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁是一种禁阻的过程, 因此由  $(n, \pi^*)$  态发射荧光的辐射跃迁  $\pi^* \rightarrow n$  也是禁阻的。所以, 当  $S_1$  态的电子组态是  $(\pi, \pi^*)$  态时, 有利于物质发射荧光; 当  $S_1$  态的电子组态是  $(n, \pi^*)$  态时, 不利于物质发射荧光。从图 1 可以看出, Lumogen 分子含多个苯环结构, 苯环的  $S_1$  态为  $(\pi, \pi^*)$  态, 非常有利于 Lumogen 分子发射荧光。另外, Lumogen 分子中还含有  $-OH$  荧光助色团, 进一步增强了 Lumogen 有机物的荧光发射强度。

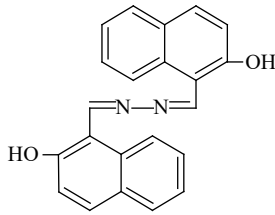


图 1 Lumogen 分子结构

Fig. 1 The molecular structure of Lumogen

氟化镁的透过波段是 110~8500 nm, 它的折射率和消光系数都相对较低, 因此是一种良好的可用于真空紫外波段的光学窗口<sup>[12]</sup>。本实验选择厚度为 3 mm 的氟化镁玻璃作为镀膜基底, 采用热阻蒸发(ZZS-800 型镀膜机)的镀膜方式制备 300 nm 的 Lumogen 功能薄膜。镀膜前先用乙醇和酒精(7:3)混合物对氟化镁基底进行 15 min 超声清洗, 并对镀膜机的真空室进行彻底清理。镀膜机的本底, 真空为  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa, 膜料预熔约 30 min, 蒸镀速率保持在  $0.15 \sim 0.2$  nm/s<sup>[13]</sup>, 采用晶体膜厚仪(SQC-310, Inficon)对蒸发速率和沉积厚度进行实时监控。

## 1.2 样品的测试设备及测试方法

真空紫外辐照实验的测试设备是真空紫外荧光光谱仪(H20-IHR320, HORIBA)。该光谱仪通过外接一个分子泵, 将氙灯、前镜室、激发单色仪、后镜室和样品仓所组成的整个系统抽真空, 使其在真空度为  $10^{-5}$  Pa 的真空环境下工作。工作原理是 150 W 的氙灯光源(L185)发出的光经前镜室后聚焦准直到激发单色仪(H20UVL)的光栅上, 激发单色仪的光栅将其分光后由后镜室聚焦到样品仓内的样品上, 样品受激发后发射出的荧光经发射单色仪(HR320)内光栅分光后出射, 出射光由高灵敏度的光电倍增管 PMT(R928)进行光电信号转换, 经计算机进行处理后输出荧光发射光谱。真空紫外荧光光谱仪的工作原理图如图 2 所示。

本真空紫外荧光光谱仪共有两种工作模式: 波长扫描模式和时间扫描模式。测试 Lumogen 薄膜在真空紫外光辐照下的荧光发射光谱时, 选择波长扫描模式测试, 分别采用 120, 140, 160, 180, 200 nm 不同能量的真空紫外光激发进行多次实验, 积分时间 0.1 s, 狭缝大小 7 mm, 波长范围 400~800 nm。测试 Lumogen 薄膜在持续

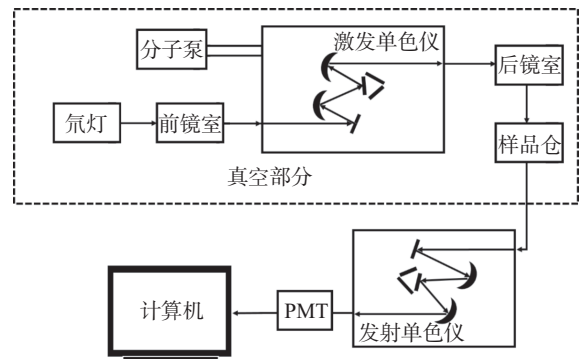


图 2 多功能真空紫外荧光光谱仪原理图

Fig. 2 The schematic diagram of multi-functional vacuum UV fluorescence spectrometer

真空紫外光辐照下的荧光强度衰减曲线时, 时间间隔 120 s, 激发波长 160 nm, 发射波长 528 nm。

## 1.3 样品的表征方法

采用紫外-可见分光光度计(Lambda1050, Perkin-Elmer)对 Lumogen 薄膜样品的透射光谱进行表征。采用原子力显微镜(XE-100, Park System)和扫描电子显微镜(Merilin Compact, Zeiss)对 Lumogen 薄膜样品的表面形貌进行表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 发射光谱与激发光谱分析

有机分子产生荧光的一个必要条件是其分子中必须具有吸收激发光的结构, 通常是共轭双键结构。Lumogen 分子中含有偶氮甲碱结构和多个双键, 这是其可吸收真空紫外光, 发射可见光的主要原因。为明确表征 Lumogen 功能薄膜在真空紫外光激发下的发射光谱, 测试选取 120~200 nm 的真空紫外单色光来激发 Lumogen 薄膜, 基态的 Lumogen 分子吸收真空紫外光后处于激发态, 某些激发态的分子跃迁到最低激发单重态, 再发生辐射跃迁回到基态, 产生荧光。Lumogen 薄膜在不同真空紫外单色光下的荧光发射光谱如图 3 所示。由图 3 可以发现, Lumogen 薄膜在 120~200 nm 不同单色真空紫外光激发下有相似的发射光谱, 发射出较强的可见光; 160 nm

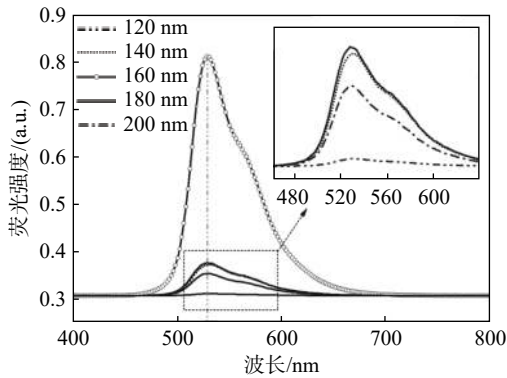


图 3 Lumogen 薄膜在不同波长真空紫外光激发下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of Lumogen film excited by vacuum ultraviolet light at different wavelengths

激发下的薄膜荧光响应最强烈; 在 528 nm 附近有一个黄绿色的发射峰, 峰值位置不变; 发射峰宽为 500~620 nm。当 Lumogen 分子吸收真空紫外激发光的光子能量, 且其能量大小恰好等于电子从分子的基态跃迁至某个激发态的能量间隔, 就会产生受激跃迁。当电子从激发单重态的最低振动能级跃迁回基态时, 以辐射跃迁的形式返回基态的各个振动能级和转动能级, 这样在各个跃迁过程中就会产生不同能量的光子, 从而形成 500~620 nm 的峰宽。

继续测试 Lumogen 功能薄膜在 528 nm 附近的激发光谱, 如图 4 所示。从图中可以发现, 激发光谱峰较宽, 为 123~172 nm(7.2~10 eV), 这说明 Lumogen 薄膜被该波段内的真空紫外光激发时, 都能使分子从基态或低能态跃迁到高能态, 发生辐射跃迁, 产生光致发光现象。

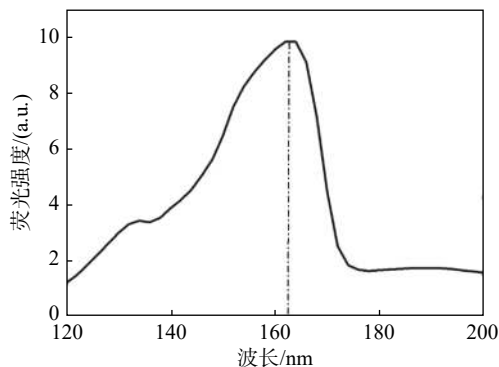


图 4 Lumogen 薄膜在真空紫外波段的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of Lumogen film in vacuum ultraviolet band

## 2.2 持续真空紫外辐照的荧光强度衰减

由于真空紫外线光子能量较高, 辐照会造成材料的化学键断裂, 光学性能退化。使用 160 nm 的激发波长持续对 Lumogen 薄膜辐照 20 h, 每隔 120 s 记录一次发射波长 528 nm 位置处的荧光强度, 其随时间的衰减变化如图 5 所示。160 nm 的真空紫外光激发下 Lumogen 薄膜的荧光强度变化主要分为三个阶段: 在辐照初始阶段, 真空紫外光打破 Lumogen 薄膜的荧光助色团, 使其荧光强度迅速下降, 约 0.7 h 后, 荧光强度下降到初始值的一半; 约 10 h 后, 薄膜中的荧光助色团、生色团等越来越少, 下降速度逐渐趋向稳定; 20 h 后, 其荧光强度下降到 0.83, 整体下降了 90.5%。我们还发现, 将辐照后的 Lumogen 薄膜放置一周后再次以相同的参数测试其荧光强度, 其值保持在之前 20 h 测试的最低值。可见真空紫外光辐照对 Lumogen 薄膜的发光特性的影响是一个不可逆的过程。

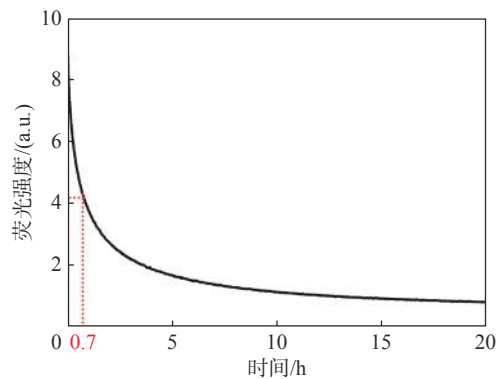


图 5 Lumogen 薄膜在持续真空紫外光辐照下荧光强度衰减曲线

Fig. 5 The fluorescence intensity decay of Lumogen thin film under the continuous VUV radiation

## 2.3 持续真空紫外光辐照前后的表面形貌变化

经 160 nm 真空紫外光持续辐照 20 h 后的 Lumogen 薄膜表面颜色变深。为验证 160 nm 真空紫外光辐照对于 Lumogen 薄膜表面形貌的影响, 采用原子力显微镜和扫描电子显微镜对其辐照前后表面形貌变化进行测试, 如图 6 所示。160 nm 的真空紫外光子能量高达 744 kJ/mol, 远高于 Lumogen 薄膜分子结构中 -OH 的键能 (326 kJ/mol), 使其断裂而膜面造成损伤。从



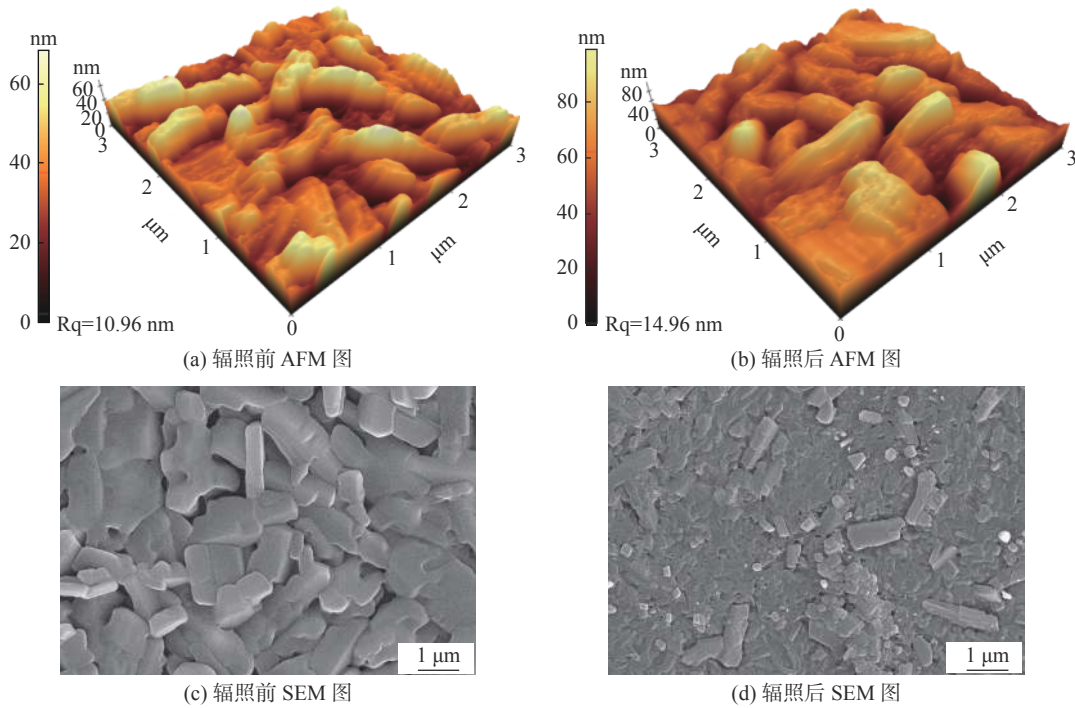


图 6 真空紫外光辐照前后 Lumogen 薄膜的 AFM 图和 SEM 图  
 Fig. 6 AFM and SEM images of Lumogen film before and after VUV radiation

AFM 图中可看出，Lumogen 薄膜表面的粗糙度在真空紫外光辐照后变大，其表面均方根粗糙度 (Rq) 由 10.96 nm 增加到 14.96 nm。从 SEM 图中可看出，辐照后 Lumogen 薄膜原有的规则紧密的“堆叠”排列结构<sup>[14]</sup>被真空紫外光的高光子能量破坏，表面出现了分裂而损坏。

2.4 持续真空紫外光辐照前后的透过率变化

为研究 160 nm 真空紫外光对 Lumogen 薄膜的透过率变化，采用紫外-可见分光光度计分别对其辐照前后的透过率进行测试，波长范围 200~800 nm，如图 7 所示。从图中可以看出，高能量的 160 nm (7.75 eV) 真空紫外光持续辐照后的 Lumogen 薄膜的透过率降低。辐照前后薄膜的透过率在 250~800 nm 波段出现高一致性，其中在 500~800 nm 波段内的透过率曲线相对平缓，在 250~450 nm 波段内，透过率下降了约 50%。其原因一方面是因为持续真空紫外光辐照导致膜面变深；另一方面是因为辐照后表面的粗糙度增大，入射光到达膜面时，会增加不同程度的漫反射，导致透过率降低。

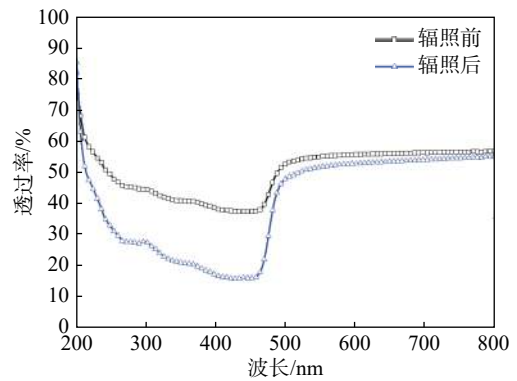


图 7 持续真空紫外光辐照前后的透过率变化  
 Fig. 7 Transmittance changes before and after continuous vacuum UV radiation

3 结 论

本文为研究真空紫外光辐照对于 Lumogen 薄膜的影响，使用真空热阻蒸发的方式在氟化镁基片上镀制了 300 nm 的 Lumogen 薄膜，利用真空紫外荧光光谱仪对其进行测试。结果表明，Lumogen 薄膜分子中的偶氮甲碱和多个双键结构吸收 120~200 nm 的真空紫外光，辐射跃迁产

生荧光; 160 nm 激发光下薄膜的荧光强度最强; 发射峰位于 528 nm 处, 峰宽为 500~620 nm。160 nm 真空紫外光持续激发下, 打破了 Lumogen 薄膜的荧光助色团, 使其荧光强度迅速下降; 约 10 h 后, 薄膜中的荧光助色团与生色团越来越少, 下降速度趋向于稳定; 20 h 后, 荧光强度整体下降了 90.5%。持续辐照 20 h 后, 744 kJ/mol 的 160 nm 真空紫外光打破 Lumogen 分子中的 -OH, 使其断裂而造成膜面损伤; Lumogen 薄膜的表面颜色变深, 出现了分裂且均方根粗糙度增加了 4 nm, 这导致薄膜的漫反射增加而透过率下降; 在 250~450 nm 波段, 薄膜的透过率下降了约 50%。

#### 参考文献:

- [1] 杨定宇, 蒋孟衡, 陈敏. 有机发光显示器件的研究进展 [J]. *光学仪器*, 2008, 30(1): 89-94.
- [2] 张大伟, 田鑫, 黄元申, 等. CCD 紫外敏感 Lumogen 薄膜制备与光谱表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1171-1174.
- [3] FRANKS W A R, KIIK M J, NATHAN A. Inorganic phosphor coatings for UV-responsive CCD image sensors[C]//Proceedings of SPIE 3965, sensors and camera systems for scientific, industrial, and digital photography applications. San Jose, USA: SPIE, 2000.
- [4] KRISTIANPOLLER N, DUTTON D. Optical properties of "lumogen": a phosphor for wavelength conversion[J]. *Applied Optics*, 1964, 3(2): 287-290.
- [5] KANG M, KIM H, LEE T H, et al. Highly photostable rylene-encapsulated polymeric nanoparticles for fluorescent labeling in biological system[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 80: 239-246.
- [6] 谢品, 倪争技, 张大伟, 等. 荧光发射光谱测量中的倍波现象研究 [J]. *光学仪器*, 2008, 30(6): 16-20.
- [7] 姜霖, 张大伟, 陶春先, 等. 紫外增强 Lumogen 薄膜旋涂法制备及其性能表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 468-470.
- [8] 刘琼, 马守宝, 钱晓晨, 等. CMOS 传感器紫外敏化膜层的厚度优化及其光电性能测试 [J]. *光子学报*, 2017, 46(6): 604002.
- [9] Tao C X, Ruan J, Shu J P, et al. Thickness dependence of ultraviolet-excited photoluminescence efficiency of lumogen film coated on charge-coupled device[J]. *Current Optics and Photonics*, 2017, 1(4): 284-288.
- [10] 严韩. 新型光功能有机分子的结构设计、合成及其性质研究 [D]. 南京: 南京大学, 2018.
- [11] 袁慧娟. 三种羟基或氨基型分子光物理性质的理论研究 [D]. 开封: 河南大学, 2018.
- [12] 薛春荣, 易葵, 魏朝阳, 等. 真空紫外到深紫外波段基底材料的光学特性 [J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(2): 287-290.
- [13] 卢忠荣, 倪争技, 陶春先, 等. MgF<sub>2</sub> 薄膜对荧光薄膜紫外响应灵敏度的增强特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 709-712.
- [14] BLOUKE M M, COWENS M W, HALL J E, et al. Ultraviolet downconverting phosphor for use with silicon CCD imagers[J]. *Applied Optics*, 1980, 19(19): 3318-3321.

(编辑: 张磊)