

一种应用于紫外成像系统的紫外可见转换膜测试研究

赵发财^{1,2} 杨小虎³ 孙权社¹

¹ 中国电子科技集团公司第四十一研究所, 山东 青岛 266555
² 电子测试技术国家重点实验室, 山东 青岛 266555
³ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

摘要 为了实现紫外成像仪的紫外-可见的光谱转化,并满足其在分辨率、能量转换效率和稳定性等方面的特殊要求,基于稀土配合物的发光机理,提出利用稀土铈配合物制备高分辨率紫外-可见光转换膜。结合紫外成像仪的应用要求,对其分辨率、能量转换效率和稳定性进行了实验测试,实验结果表明,由稀土铈配合物制备的紫外-可见光转换膜,分辨率优于 100 lp/mm,有效能量转换效率高,性质比较稳定,是一种具有高分辨率的紫外-可见光转换膜。

关键词 材料;光学材料;稀土配合物;光转换膜;高分辨率;能量转换效率

中图分类号 O482.3; O614.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201434.s216003

Performance Research on the Ultraviolet Visible Conversion Film for Ultraviolet Imaging System

Zhao Facai^{1,2} Yang Xiaohu³ Sun Quanshe¹

¹ The 41st Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation,
Qingdao, Shandong 266555, China

² Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, Qingdao, Shandong 266555, China

³ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun, Jilin 130033, China

Abstract In terms of the photoluminescence (PL) mechanism of the rare earth complex, the europium complexes is used to fabricate high-resolution ultraviolet (UV) - visible conversion film. It is expected that realization of the conversion from UV spectrum to visible spectrum can be used for UV imager and meet its special requirements in resolution, the energy conversion efficiency and operation stability. By combining the application requirements of the UV imager, its resolution, energy conversion efficiency and operation stability are tested. The experimental results show that its resolution is better than 100 lp/mm, it has efficient light energy conversion. Such an UV-visible conversion film of Eu complexes is suitable for application of high-resolution UV-visible conversion.

Key words materials; optical materials; rare earth complex; light conversion film; high-resolution; energy conversion efficiency

OCIS codes 160.4670; 160.5690; 310.6860; 350.5730

1 引言

地球环境的紫外遥感是除可见/近红外、热红外和微波遥感以外的一个具有突出优势的遥感领域。它利用紫外波段太阳光被低、中、高层大气分别强烈散射和被大气中的臭氧等微量气体强烈选择吸收的原理进行大气密度和大气臭氧等吸收气体分布遥感^[1]。空间紫外成像仪利用紫外成像技术在 245~380 nm 波段对地球临边方向上紫外波段临边散射辐射特性的遥感探测^[2-3]。但在紫外波段,只有少量的光学材料可以使用,如熔融石英、氟化物(氟化钙、氟化钡和氟化锂)、UBK7 玻璃和蓝宝石^[4-5]。紫外成像仪在此紫外波段范

收稿日期: 2014-06-15; **收到修改稿日期:** 2014-07-15

基金项目: 电子测试技术国家重点实验室基金(9140C120302130C12052)

作者简介: 赵发财(1984—),男,博士,工程师,主要从事空间光电系统校准技术方面的研究。E-mail: zfcboom@163.com

围内实现对地球临边紫外大视场、低亮度场景的直接成像探测,光学系统很难达到要求。为此,采用紫外-可见光转换膜,以实现由紫外光谱到可见光谱的转换。

常用的紫外-可见转换材料,如发光效率较高的水杨酸钠,因制作工艺或材料本身颗粒较大,其分辨率只能达到 10 lp/mm 左右,很难同时满足分辨率、能量转换效率和稳定性要求。发光材料具有较小的尺寸和较窄的尺寸分布,并且是非团聚的,才能具有良好的发光性能,即高分辨率和高发光效率,研究表明^[6],最佳性能的发光体尺寸应在 1~2 μm。稀土离子的发光具有高色纯度、窄发射谱带、高抗光漂白及长发光寿命等特性,但是其 $f-f$ 跃迁属于禁戒跃迁,因此稀土离子在可见与紫外区的吸收截面很小。大多数的有机配体在紫外波段却常常有较大的吸收截面,可借助于“天线效应”将其激发态的能量 100% 通过分子内能量传递到稀土离子。稀土配合物发光材料是由小分子或高分子配体和稀土离子结合而成,它们之间形成配位键,稀土离子为中心金属离子。在紫外光照射下配体受到激发,由基态 s_0 激发到第一单重激发态 s_1 ,经过无辐射的系间窜越到第一三重激发态再由三重态经无辐射能量传递到中心离子,最后受到激发的稀土离子经过弛豫或者直接跃迁发出稀土离子的特征发光。因此,通过稀土离子与有机配体络合形成稀土有机配合物可以克服稀土离子吸收截面很小的缺点,从而极大地提高稀土离子的特征发光强度,使之成为一类具有应用前景的光学材料。目前,在稀土配合物的研究中,稀土 β -二酮类和芳香性羧酸类化合物以其优异的发光性能受到了研究者的广泛关注^[7-8],尤其是作为紫外-可见光转换材料,因此本文提出利用稀土铕配合物制备高分辨率紫外-可见光转换膜,并对其分辨率、能量转换效率和稳定性进行了实验测试。

2 膜层的制备

2.1 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的制备

制备了铕稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$,反应试剂主要为:三硝酸铕 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 、甲基苯并三氮唑(TTA,分析纯)、三苯基氧化膦(TPPO,分析纯)、氢氧化钠(NaOH,分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氯仿(分析纯)、去离子水。反应过程:按反应配比分别称取 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、TTA 和 TPPO 3 种反应物。将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 粉末制成透明澄清的溶液。再将 TTA 和 TPPO 溶解在乙醇中,接着加入 NaOH 移除 TTA 中的 H^+ ,再逐滴加入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,加热搅拌 30 min。在乙醇/氯仿溶液中过滤、再结晶得到固体样品。将生成的固体样品过滤,用无水乙醇多次洗涤,在烘箱中 80℃ 干燥 8h 后得到 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 配合物^[9]。

2.2 器件的镀膜

器件的镀膜方法为:在真空度约 4×10^{-4} Pa 的真空腔内,向经过预处理洁净的光纤面板基片(如图 1 所示)热蒸发沉积转换膜层 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$,蒸发速率为 0.1~0.2 nm/s,可以通过控制热蒸镀时间,得到不同厚度的膜层。紫外成像仪光学系统的结构及转换膜位置如图 1 所示。

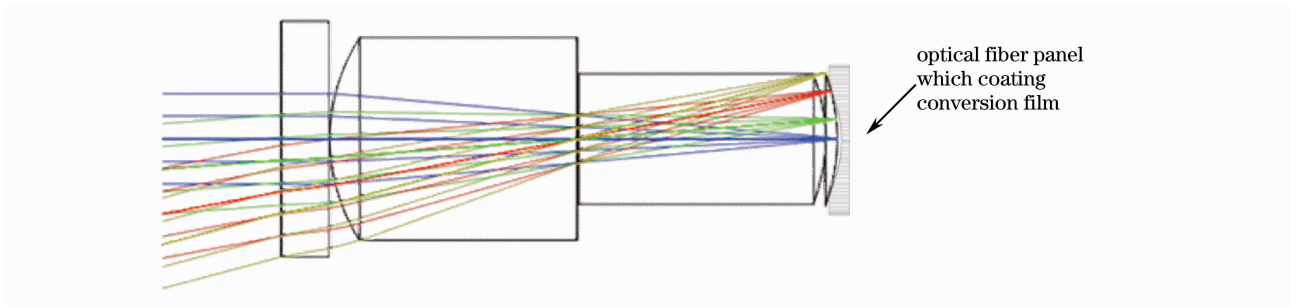


图 1 紫外成像仪光学结构示意图
Fig. 1 Optical layout of UV imager

3 实验测试与分析

3.1 激发谱与发射谱

激发光源为紫外宽带光源,由日本 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测量得到激发光谱如图 2 所示,样品室温下的发射光谱如图 3 所示,发光衰减曲线是由 Spex1403 双光栅光谱仪及数字示波器测量和记录的。

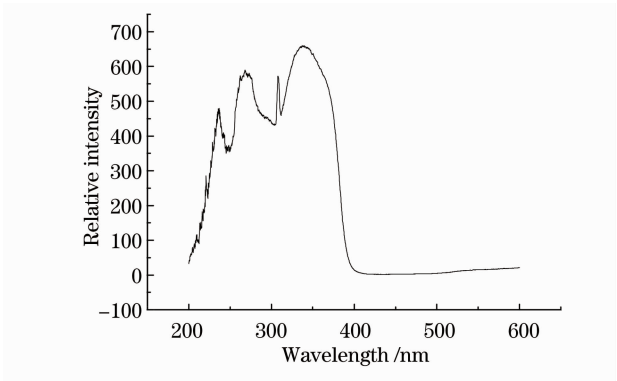


图 2 激发谱

Fig. 2 Excitation spectra

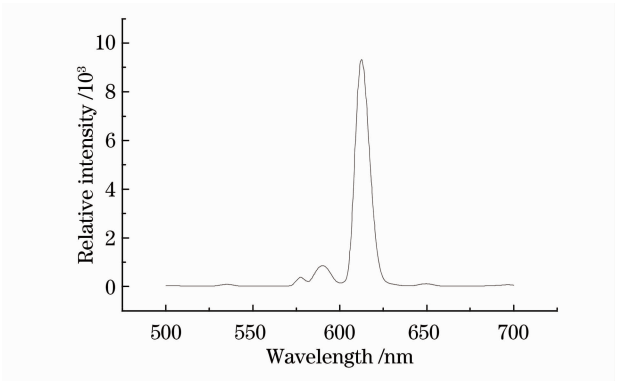


图 3 发射谱

Fig. 3 Emission spectra

铕离子特征荧光的主要发射谱峰在 570~630 nm 之间,对应了 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0 \rightarrow (580 \text{ nm})$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 (591 \text{ nm})$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 (613 \text{ nm})$, 其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁处的谱峰最强。铕稀土配合物材料可吸收 200~400 nm 紫外光,为宽带吸收,吸收强度大,发射出 570~630 nm 的可见光,发射光谱峰值为 613 nm,其特点是只吸收紫外光且发射光谱窄、衰减速度快,但初始发光强度高。CCD 等很多探测器在 613nm 处光谱响应度较高,因此铕稀土配合物从光谱转换来说可作为一种紫外-可见转换膜材料。

3.2 薄膜的发光寿命及发光稳定性

由图 4 可见, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的发光衰减曲线可以用单指数函数很好地拟合,得到的荧光寿命为 $(503 \pm 1.75) \mu\text{s}$ 。 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 薄膜具有较高的发光强度,但在长时间暴露在大气环境里时的发光稳定性是该类产品应用成败的关键。为此,对稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 薄膜样品进行了长期的跟踪测量实验。经过一定的时间间隔后,观察 612 nm 处相对发光强度随时间的变化。图 5 为 150 天的测试结果,在前 30 天薄膜样品相对发光强度下降到 80% 左右,30 天后变化不大,趋于稳定,仍能保持在初始强度的 75% 左右。

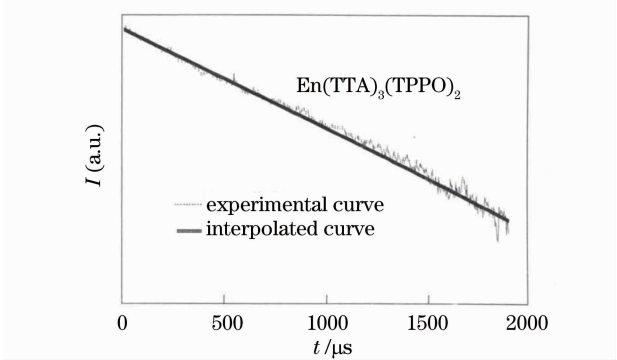


图 4 发光衰减曲线

Fig. 4 Luminescence decay curve

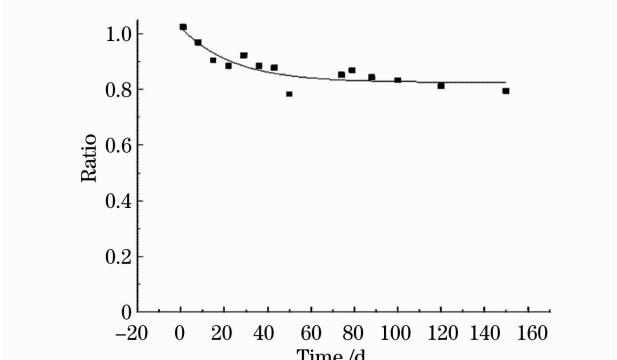


图 5 样品相对发光强度随老化时间的变化

Fig. 5 Effect of aging time on relative luminous intensity of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

3.3 能量转换效率

发光效率是发光材料的重要物理参量,通常有 3 种表示方法:量子效率、功率效率和光度效率。若直接测量膜层的发光效率,需准确测量吸收、发射光谱的光通量,这有一定的困难,结果也需要进行一系列的校正。根据应用要求,更关心的是经紫外-可见转换膜后通过样品基片整体的光辐射能量比,即有效辐射能量转换效率,根据 Allison 等^[10-11]的测试方法,实验原理图如图 6 所示。

光源为低压汞灯,滤光片为 Andover 公司的 254 nm 干涉滤光片,带宽为 10 nm,探测器为已知绝对光谱响应度的美国国家标准技术研究所(NIST)标准硅探测器^[12]。在未放样品的情况下,测出探测器读数 I_1 和背景信号 I_0 ,放入样品后,探测器读数为 I'_1 ,背景信号为 I'_0 。则有效能量转化效率为

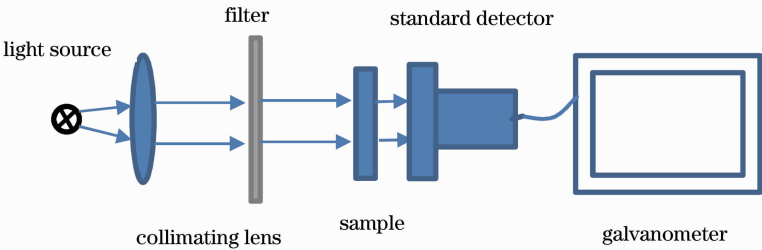


图 6 紫外转换膜能量效率测试原理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of UV conversion film energy efficiency test

$$\eta = \frac{(I'_1 - I'_0)/S_{\text{avg}}}{(I_1 - I_0)/S_\lambda}, \tag{1}$$

式中 S_λ 为探测器的入射光谱响应度, S_{avg} 为经转换膜后出射光的平均光谱响应度:

$$S_{\text{avg}} = \frac{\int_0^\infty \phi_e S_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty \phi_e d\lambda}. \tag{2}$$

实验中分别对不同厚度的镀膜样品进行了测试,镀膜样品分别为 1 #、2 #、3 #,镀膜厚度依次为 100、167、267 nm,基片采用普通光学玻璃,大小为 $\Phi 20$ mm,厚度为 3 mm。由(1)式可知,转换膜有效能量转化效率只与入射光和出射光的光谱响应度比值大小有关,为了计算简便,只取其不带量纲的绝对值大小。入射光为汞灯的 253.7 nm 谱线,NIST 标准硅探测器光谱响应度 $S_\lambda = 0.12240$,经转换膜后出射光的波段范围为 570~630 nm,由(2)式可得出射光的标准硅探测器平均光谱响应度 $S_{\text{avg}} = 0.32493$ 。每种样品测量 3 次取平均,有效能量效率由(1)式计算得到,测量结果见表 1。

表 1 铕(Eu³⁺)紫外转换膜效率测试结果(波长:254 nm)

Table 1 Testing result of UV conversion film efficiency (wavelength: 254 nm)

Sample	Incidence optical intensity	Background signal	Incidence optical intensity	Background signal	Efficiency
Eu1 #	25.76 nA	0.2 pA	7.02 nA	0.3 pA	10.27 %
Eu2 #	25.86 nA	0.2 pA	9.58 nA	0.1 pA	13.95 %
Eu3 #	26.39 nA	0.15 pA	12.28 nA	0.2 pA	17.53 %

可以看出随着膜厚的增加,出射光的相对强度增大,有效能量转化效率增大。这是因为当入射光照射到膜层时,一部分被反射、散射,一部分透射,剩下的被吸收,只有被吸收的才起作用,由于基片为普通玻璃,透过薄膜的紫外光,也不能通过基片。膜层对入射光的吸收遵循着如下规律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-k_\lambda x), \tag{3}$$

式中 $I_0(\lambda)$ 是波长为 λ 的光照射到物质时的强度, $I(\lambda)$ 是光通过厚度 x 的强度, k_λ 是不依赖光强、但随波长变化而变化的,称为吸收系数。随着膜厚的增加吸收的入射光越多,激发后的发射光也就更多,从而在入射光通量相当的情况下有效能量转化效率越高。

3.4 分辨率

空间分辨率是成像系统的重要技术指标。紫外成像仪主要由成像光学系统、光谱转换系统、中继光学系统,增强型电荷耦合器件(ICC)以及驱动电路组成。光谱转换系统由镀光谱转换膜光纤面板构成,光谱转换膜是成像仪的重要部分,其分辨率的高低直接影响到整个系统的分辨率及成像质量。实验分别对有转换膜(厚度 100 nm)的和无转换膜系统的分辨率作了对比测试。测试装置是离轴抛物面反射式紫外平光管,平行光管口径为 30 mm;相对口径为 1:8;光束不平行度为 $2''^{[13]}$,其测试原理是:在紫外平行光管的焦点处放置一块有确定空间频率和线宽的透射式分辨率板作为成像目标,由紫外光束照明该分辨率板,透射光经平行光管后成为平行光束,平行光束照射并充满待测紫外成像仪入瞳,再经物镜成像,根据所得分辨率板像即可判断待测系统分辨率。由下面简单的关系式^[14]即可求出待测系统的分辨率:

$$\sigma = \frac{f'}{f'_{\text{tube}}} \cdot \sigma_0,$$

式中 f' 和 f'_{tube} 分别表示紫外成像仪物镜和平行光管的焦距。 σ 和 σ_0 分别表示物镜焦面上可分辨最小间距和平行光管焦面上分辨率板线宽。实验中采用美国空军 3 线条靶透射式分辨率板(图 7),线条长宽比为 5:1,3 线条加两个空白间隔的边界形成一个正方形。正方形图样尺寸按 2 的 6 次方根变化,即按 1.1255 的几何级数变化,每到第 6 个单元,单位靶长内线条的密度增加一倍。每 6 个单元看作是一组。其分辨率变化关系满足

$$N = 2^{(k+\frac{m-1}{6})},$$

式中 k 表示组数, m 表示单元数。

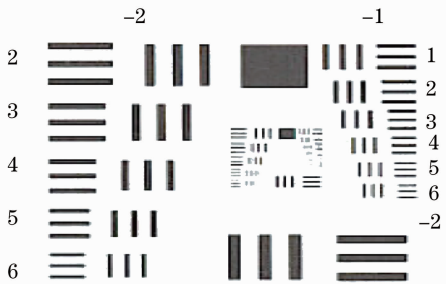


图 7 USAF 3 条靶分辨率测试板

Fig. 7 USAF three bars resolution charts

由于光纤面板不能透过 380 nm 以下的紫外波段,因此光纤面板未镀膜时,紫外波段光无法通过光学系统到达探测面,无法测量系统在紫外波段的分辨率,只能给出在可见波段 550 nm 的对比结果和紫外波段 365 nm 的分辨率测试结果如表 2、图 8、9 所示,所用滤光片带宽均为 10 nm。

表 2 分辨率测试结果

Table 2 Resolution test results

Sample	Measurement wavelength /nm	Visual position /km	Visual Resolution / (lp/mm)	CCD position /km	CCD resolution / (lp/mm)
Without coating	550	3-3	105.2	1-3	26.3
Coating	550	3-3	105.2	1-3	26.3
Coating	365	/	/	1-4	30.9

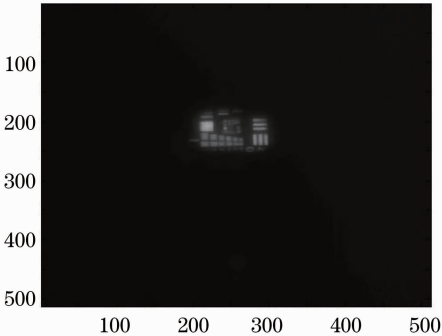


图 8 550 nm 未镀膜分辨率结果

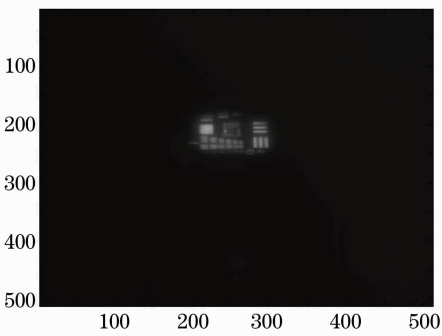


图 9 550 nm 镀膜分辨率结果

Fig. 8 Resolution results without coating at 550 nm

Fig. 9 Resolution results with coating at 550 nm

由结果可知,在可见光范围内,所镀膜层对系统分辨率几乎没有影响,是由于镀膜材料本身粒度较小,远小于光纤面板单纤维直径,其系统的分辨率主要由样品基片决定;在紫外 365 nm 处,系统分辨率要比可见区高,是因为成像仪光学系统在紫外波段的成像质量要高。设光学系统的分辨率为 N_o ,接收器的分辨率为 N_r ,按经验公式^[15],对系统的分辨率 N 有:

$$1/N = 1/N_o + 1/N_r, \quad (6)$$

接收探测器为 E2VCCD, 像元大小为 $13\ \mu\text{m}$, 其理论分辨率为 $38.5\ \text{lp/mm}$, 由 (6) 式可得光学系统在可见 $550\ \text{nm}$ 和 $365\ \text{nm}$ 处分辨率分别为 $83\ \text{lp/mm}$ 和 $156\ \text{lp/mm}$ 。测试用的光纤面板的光纤直径为 $6\ \mu\text{m}$, 其理论分辨率为 $96.2\ \text{lp/mm}$, $365\ \text{nm}$ 处要高于此值, 由于系统对线目标分辨率高, 膜层本身的分辨率要高于光纤面板的理论分辨率, 可优于 $100\ \text{lp/mm}$, 因此这是一种高分辨率紫外-可见光转换膜。

4 结 论

水杨酸钠等传统的紫外-可见转换材料难以同时满足紫外成像仪在工作波长、分辨率、转换效率与稳定性等性能要求。针对紫外成像仪应用需求, 提出了利用稀土铈配合物制备高分辨率紫外-可见光转换膜, 实验结果表明, 稀土铈配合物光转换膜吸收 $200\sim 400\ \text{nm}$ 紫外光, 发射光谱峰值为 $613\ \text{nm}$ 的可见光, 其分辨率优于 $100\ \text{lp/mm}$, 有效能量转换效率高, 性质稳定, 是一种具有高分辨率的紫外-可见光转换膜。在紫外成像仪中实现了紫外-可见光谱的转换, 具有应用价值。

参 考 文 献

- 1 Ruan Ningjuan, Su Yun. Summarization of overseas space ultraviolet instrument development [J]. Spacecraft Recov Remot Sens, 2008, 29(3): 71-78.
阮宁娟, 苏 云. 国外紫外空间探测器发展综述[J]. 航天返回与遥感, 2008, 29(3): 71-78.
- 2 Yu Xiangyang, Wang Shurong, Huang Yu, *et al.*. Development of ultraviolet annular imager for earth limb and nadir sounding simultaneously [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(12): 1211004.
于向阳, 王淑荣, 黄 煜, 等. 地球临边/天底同时探测的紫外环形成像仪[J]. 光学学报, 2012, 32(12): 1211004.
- 3 Xue Qingsheng, Wang Shurong. Optical design of UV panoramic imager for atmospheric sounding in limb view [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0422001.
薛庆生, 王淑荣. 用于大气临边探测的紫外全景成像仪光学设计[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0422001.
- 4 Robert E Fischer, Biljana Tadic Galeb. Optical System Design [M]. Mew York: McGraw-Hill, 2007.
- 5 Li Shixian, Li Lin. Optical Design Handbook [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996.
李士贤, 李 林. 光学设计手册[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.
- 6 Y C Kang, S B Park. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator [J]. Mater Res Bull, 2000, 35(7): 1143-1151.
- 7 Li Wenlian. Organic/Inorganic Photoelectric Functional Materials and Its Application [M]. Beijing: Science Press, 2005. 54-75.
李文连. 有机/无机光电功能材料及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 54-75.
- 8 Sun Lining, Fu Liansheng, Liu Fengyi, *et al.*. Development of study on inorgnic/organic hybrid luminescent materials doped with rare earth complex [J]. Chin J Lumin, 2005, 26(1): 16-25.
孙丽宁, 符连社, 刘丰祚, 等. 无机/有机稀土配合物杂化发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2005, 26(1): 16-25.
- 9 Hong Cao, Xicun Gao, Chunhui Huang. Electrophoresis emission from a layer of a mixture of a europium complex and tris_8-quinolinolato/aluminum [J]. Applied Surface Science, 161(3-4): 443-447.
- 10 Rinda Allison, Jay Burns, A J Tuzzolino. Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate [J]. J Opt Soc Am, 1964, 54(6): 747-750.
- 11 M L Bhaumik, C L Telk. Fluorescence quantum efficiency of rare-earth chelates [J]. J Opt Soc Am, 1964, 54(6): 747-751.
- 12 Yang Xiaohu, Wang Shurong, Huang Yu, *et al.*. Wavelength dependence of the spectral irradiance of standard lamp and bi-reflection distribution function of diffuser based on standard detectors [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(6): 0612008.
杨小虎, 王淑荣, 黄 煜, 等. 基于标准探测器研究标准灯光谱辐照度和漫反射板双向反射分布函数随波长的变化[J]. 光学学报, 2011, 31(6): 0612008.
- 13 Jiapeng Wang, Shurong Wang, Guanyu Lin. Design of resolution testing facility for ultraviolet imager [J]. Chin Opt Lett, 2008, 6(7): 510-512.
- 14 Gong Yan. Testing system for performance of EUV solar telescope [J]. Optics and Precision Engineering, 2006, 14(9): 969-973.
巩 岩. 极紫外太阳望远镜成像质量检测系统的设计[J]. 光学 精密工程, 2006, 14(6): 969-973.
- 15 Yu Daoyin, Tan Hengying. Engineering Optics [M]. Beijing: China Machine Press, 2007.
郁道银, 谈恒英. 工程光学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.

栏目编辑: 韩 峰