

07

Температурные зависимости интенсивности люминесценции оптических волокон из оксифторидного стекла с квантовыми точками CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

© Д.С. Агафонова, Е.В. Колобкова, А.И. Сидоров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

E-mail: aisidorov@qip.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2013 г.

Исследованы температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции волокон из оксифторидного стекла с квантовыми точками CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в диапазоне температур 25–250°C. Показано, что при нагреве наблюдается тушение люминесценции по закону, близкому к линейному. Эффект может быть использован для создания волоконных датчиков температуры.

Полупроводниковые нанокристаллы, в особенности квантовые точки (КТ), обладают уникальными оптическими свойствами, вызванными эффектом размерного квантования. Зависимость энергии оптических переходов в КТ от их размера позволяет создавать поглощающие и люминесцентные материалы с заданными оптическими свойствами для решения разнообразных прикладных задач [1,2]. Активно исследуется влияние температуры на люминесценцию КТ в области температур от криогенной до комнатной (0.3–300 К) [3]. Интерес к этой области температур обусловлен наличием таких эффектов, как увеличение времени жизни темного экситона при температурах ниже 20 К [4], термоактивируемого тушения люминесценции, обусловленного захватом носителей поверхностными дефектами [3] и т.д. Данные исследования важны с точки зрения определения фундаментальных свойств КТ и механизмов протекания излучательных и безызлучательных процессов релаксации.

Высокотемпературным (свыше 300 К) исследованиям люминесценции КТ уделяется меньше внимания. Однако они важны с практической точки зрения для применения данных люминесцентных материалов в устройствах фотоники, например, в детекторах оптического излучения [5], светодиодах [6,7], солнечных элементах [8,9] для конверсии оптического излучения в другие области спектра, а также для создания люминесцентных датчиков температуры [10]. Представляет интерес разработка оптических волокон с КТ, поскольку в данном случае возможно объединение достоинств материала и технологий волоконной оптики при проектировании сенсорных систем. Появляются работы по созданию и исследованию оптических волокон, содержащих КТ, например, в полимерных фотонно-кристаллических волокнах [11] или в волокнах из алюмогерманосиликатных стекол для датчиков электрического тока [12]. Проведенные нами предварительные исследования показали, что при изменении температуры в интервале 25–250°C форма и спектральное положение полос люминесценции КТ CdS и CdS_xSe_{1-x} в оксифторидных стеклах не изменяются. Изменяется лишь их интенсивность. Это позволяет проводить измерение температурной зависимости интенсивности люминесценции интегрально по спектру.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование температурной зависимости интегральной интенсивности люминесценции оптических волокон из оксифторидных стекол с квантовыми точками CdS и CdS_xSe_{1-x} в интервале температур 25–250°C.

Исследовались волокна из оксифторидных стекол состава P₂O₅–Na₂O–Ga₂O–AlF₃–NaF–ZnF₂ с добавкой CdS и CdSe. Стекла были изготовлены в СПбГТИ. Синтез стекол проводился в атмосфере воздуха при температуре 950°C в течение 0.5–1 h. Многомодовые волокна без оболочки диаметром 300–500 μm изготавливались путем вытягивания из расплава исходного стекла. Формирование квантовых точек в стекле происходило в результате термообработки волокон при температуре 400–450°C в течение 0.5–1.5 h. Указанные режимы термообработки позволяют стабилизировать размеры и концентрацию КТ в стекле, что обеспечивает воспроизводимость измерения их оптических свойств при меньших температурах. Полученные волокна с КТ CdS и CdS_xSe_{1-x} обладают интенсивной широкополосной люминесценцией, спектральное положение которой определяется размером наночастиц. Измерение спектров люминесценции при комнатной температуре проводилось с помощью волоконного спектрометра EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с

возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером с длиной волны $\lambda = 405 \text{ nm}$. Измерение интегральной интенсивности люминесценции в диапазоне температур $25\text{--}250^\circ\text{C}$ проводилось с помощью кремниевого фотодиода ФД-24К с возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером ($\lambda = 405 \text{ nm}$) через боковую поверхность волокна.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции волокон после термообработки в течение различных промежутков времени при температуре $T = 400^\circ\text{C}$, измеренные при комнатной температуре. Окраска стекол после термообработки изменялась от практически бесцветной до желтой для стекол с КТ CdS и до темно-красной для стекол с КТ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Из рисунка видно, что полосы люминесценции структурированы, что связано с разбросом КТ по размеру. При увеличении времени термообработки полоса люминесценции смещается в длинноволновую область, что является результатом увеличения размера КТ.

Для волокон с термообработкой длительностью 70 min были измерены температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции в диапазоне $25\text{--}250^\circ\text{C}$, показанные на рис. 2. Как видно из рисунка, для различного состава полупроводниковой фазы температурные кривые схожи и близки к линейным. При увеличении температуры происходит тушение люминесценции. При нагреве от 25 до 225°C интенсивность люминесценции падает в 4–5 раз. После охлаждения исходный уровень интенсивности люминесценции восстанавливается и температурная зависимость люминесценции многократно воспроизводится. В этом заключается преимущество применения оксифторидных стекол в качестве матрицы для КТ по сравнению с полимерами. В последнем случае химические реакции, протекающие при повышенных температурах, приводят к необратимым изменениям оптических свойств КТ [13].

Наблюдаемое температурное тушение люминесценции может быть объяснено тремя факторами. Первый — термически активируемый кроссовер (thermally activated crossover) [13], проявляющийся в перекрытии потенциальных кривых возбужденного и основного состояний (при рассмотрении энергетической структуры в конфигурационных координатах). Однако перекрытие происходит в области высоких энергий и для КТ данный фактор пренебрежимо мал. Второй механизм — многофононная релаксация — играет значительную роль при переходах, энергия которых сравнима с несколькими энергиями фонона [13]. Для

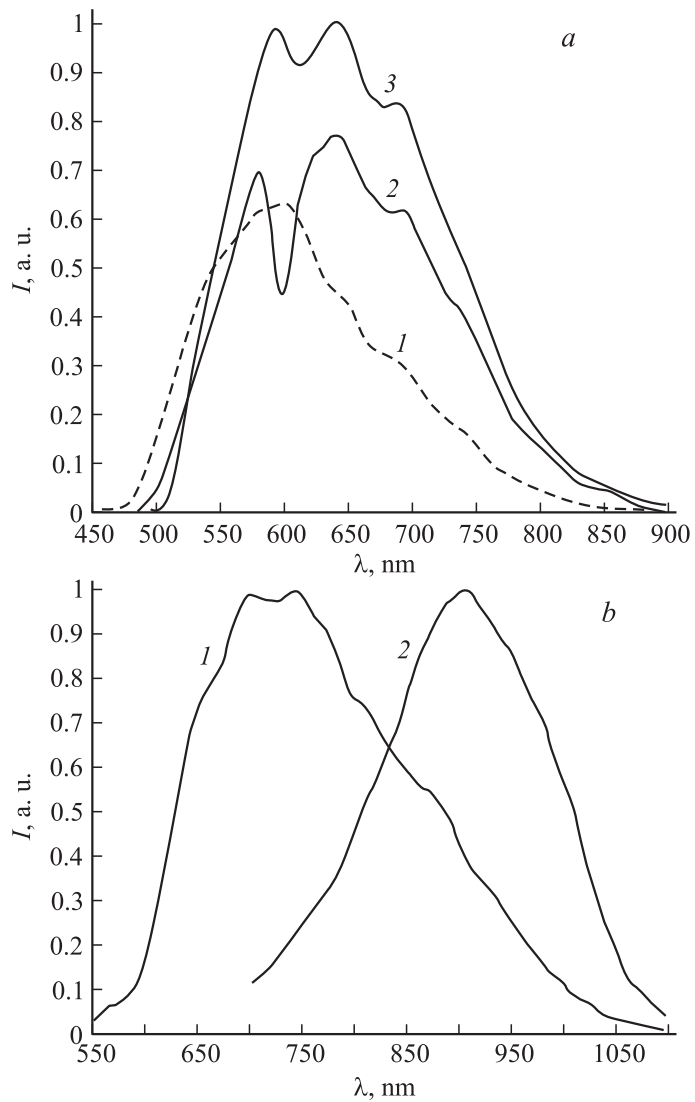


Рис. 1. Спектры люминесценции волокон из оксифторидного стекла с КТ CdS (a) и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (b) после термообработки (ТО) при 400°C : a — в течение 1 — $\tau = 30$, 2 — 50, 3 — 70 min; b — 1 — 30, 2 — 70 min. Длина волны возбуждения 405 nm.

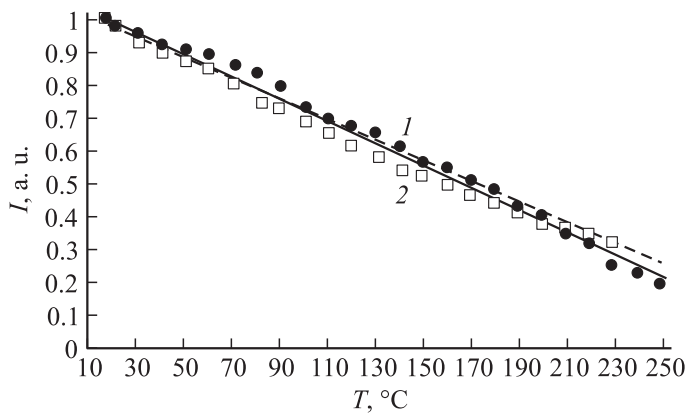


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции для волокон из оксифторидного стекла с КТ CdS (1) и CdS_xSe_{1-x} (2). Длина волны возбуждения 405 nm.

КТ, люминесцирующих в области 500–900 nm, данный механизм также играет малую роль. Третий механизм — это термически активируемая ионизация с захватом носителей на поверхностные состояния, образованные дефектами [13]. При высоких температурах в общем случае механизм гашения люминесценции можно описывать как конкуренцию излучательных и безызлучательных переходов, которая представима в виде экспоненциальной связи типа $\exp(-U_a/kT)$ между заселенностями излучательных и безызлучательных состояний, разделенных энергией активации U_a [14]. Простой характер измеренных температурных зависимостей и их возобновляемость оправдывает такой подход. Однако вклад в тушение люминесценции может вносить и второй механизм. Полученные температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции хорошо аппроксимируются с помощью модифицированного уравнения Аррениуса [15]:

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + \frac{w_{nr}}{w_r} \exp\left(-\frac{U_a}{kT}\right)},$$

где w_{nr} и w_r — вероятности безызлучательных и излучательных процессов соответственно. Таким образом, получены энергии актива-

Температурная чувствительность интенсивности люминесценции для волоконных датчиков температуры и КТ

Люминесцентный центр	Исполнение	Температурный интервал, °С	Чувствительность, дВ/°С	Источник
Nd ³⁺ (1.5 wt.%)	КГW-кристалл на торце волокна	25–250	0.0031	[17]
		250–750	0.019	
Nd ³⁺ (7.5 wt.%)	Алюмосиликатное волокно, легированное в сердцевине	0–850	0.0071	
КТ CdTe/CdSe	Коллоидные частицы в полиметилметакрилате (PMMA)	25–150	0.036	[13]
КТ CdSe/ZnS	Коллоидные частицы в хлороформе	25–125	0.070	[10]
		125–225	0.03	
КТ CdSe/ZnS	Пленка на боковой поверхности волокна (золь-гель метод)	30–70	0.025	[16]
КТ CdS	Оксифторидное волокно без оболочки	25–250	0.031	Данная работа
КТ CdS _x Se _{1-x}			0.026	

ции 162 ± 2 и 150 ± 2 meV для оксифторидного стекла с КТ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ соответственно.

Эффект температурного тушения люминесценции может быть использован для создания волоконных датчиков температуры. Средняя в температурном диапазоне $25\text{--}250^\circ\text{C}$ чувствительность созданных волокон представлена в таблице в сравнении с некоторыми аналогами. Для различных КТ температурная модуляция интенсивности люминесценции дает близкие значения, отличающиеся в 1.5–2 раза. Однако в большинстве случаев КТ помещены в жидкую [10] или твердую органическую матрицу [16,13], что ограничивает возможности их использования в том числе и по температурному диапазону. Использование неорганических люминофоров позволяет расширить температурный диапазон измерений. Например, в работе [17] описаны волоконные датчики температуры на основе кристалла Nd:KGW и легированного Nd алюмосиликатного стекла с максимальной температурой измерений до 850°C , однако чувствительность их значительно ниже, чем материалов, описанных в данной работе. Оптические волокна с КТ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ обладают температурной чувствительностью интенсивности люминесценции, не уступающей иным материалам, имеют широкий температурный интервал использования и обратимые характеристики.

Таким образом, в работе были исследованы температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции волокон с квантовыми точками CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в диапазоне $25\text{--}250^\circ\text{C}$. Показано, что при нагреве наблюдается тушение люминесценции по закону, близкому к линейному. Эффект может быть использован для создания волоконных датчиков температуры.

Работа выполнена при поддержке грантов для молодых ученых и аспирантов КЭОП-43 (СПбГЭТУ).

Список литературы

- [1] Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 474.
- [2] Nizamoglu S., Qzel T., Sari E., Demir H.V. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 065 709.
- [3] Morello G., De Giorgi M., Kudera S., Manna L., Cingolani R., Anni M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5846.
- [4] Donegá C.M., Bode M., Meijerink A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 085 320.

- [5] Агафонова Д.С., Колобкова Е.В., Сидоров А.И. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 22. С. 65.
- [6] Coe S., Woo W.K., Bawendi M.G., Bulovic V. // Nature. 2002. V. 420. P. 800.
- [7] Tessler N., Medvedev V., Kazes M., Kan S.H., Banin U. // Science. 2002. V. 295. P. 1506.
- [8] Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17 628.
- [9] Bomm J., Buchtemann A., Chatten A.J., Bose R., Farrell D.J., Chan N.L.A., Xiao Y., Slooff L.H., Meyer T., Meyer A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 2087.
- [10] Sakaue H., Aikawa A., Iijima Y., Kuriki T., Miyazaki T. Quantum Dots – A Variety of New Applications / Ed. by Dr. A. Al-Ahmadi. InTech., 2012. P. 137.
- [11] Yu H.C.Y., Argyros A., Barton G., Eijkelenborg M. A., Barbe C., Finnie K., Kong L., Ladouceur F., McNiven S. // Opt. Expr. 2007. V. 15. P. 9989.
- [12] Watekar P.R., Yang H., Ju S., Han W. // Opt. Expr. 2009. V. 17. P. 3157.
- [13] Zhao Y., Riemersma C., Pietra F., Koole R., Donega C., Meijerink A. // ACS NANO. 2012. V. 6. P. 9058.
- [14] Резницкий А.Н., Клочихин А.А., Пермогоров С.А. // ФГТ. 2012. Т. 54. В. 1. С. 115.
- [15] Kuznetsov A.S., Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Mendez-Ramos J., Moshchalkov V.V. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 251 106.
- [16] Zhang F., Wang B., Pang F., Wang T. // Proc. of SPIE-OSA-IEEE Asia Communications and Photonics. SPIE. 2010. V. 7990. P. 312.
- [17] Zhang Z.Y., Grattan T.V., Palmer A.W., Meggitt B.T. // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. P. 2759.