

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535-15

КОМПЛЕКС ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МАКРО- И МИКРООБРАЗЦОВ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2011 г. П. С. Парфенов, канд. техн. наук; А. В. Баранов, доктор физ.-мат. наук;
А. В. Вениаминов, канд. физ.-мат. наук; А. О. Орлова, канд. техн. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: qrspeter@pochta.ru

Описаны конструктивные особенности и технические параметры комплекса для характеристики люминесцентных параметров макро- и микрообразцов в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Наряду со стандартной 90°-схемой возбуждения и регистрации люминесценции используется микрофлуориметрическая техника. Проведено сравнение двух типов фотодиодов на основе InGaAs, обсуждаются особенности проведения измерений на примере регистрации спектров инфракрасной люминесценции квантовых точек PbS.

Ключевые слова: ближний инфракрасный диапазон спектра, квантовые точки, люминесценция, спектроскопия.

Коды OCIS: 300.6340

Поступила в редакцию 05.07.2010

Прецизионные спектральные исследования в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне незаменимы при исследовании люминесцентных свойств редкоземельных элементов в стеклах, создании волоконно-оптических линий связи, лазеров, свето- и фотодиодов, при исследованиях наноструктур, использующих квантовые точки ИК диапазона (PbS, PbSe, PbTe, HgS и др.), и принципиально новых ИК люминофоров на их основе [1].

Существующая ныне техника для проведения исследований в ИК диапазоне в массе своей не удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к люминесцентным измерениям. Недавно появившиеся компактные спектральные приборы, основанные на подводе возбуждающего излучения посредством оптического волокна, компактных диспергирующих элементах и многоканальных приемниках, предназначены в основном для характеристики излучения лазеров и светодиодов [2, 3]. Их использование для прецизионного анализа спектров люминесценции ИК люминофоров, таких, например, как полупроводниковые квантовые

точки с оптическими переходами в ближнем ИК диапазоне, затруднительно по причине низкой чувствительности и недостаточного спектрального разрешения. Поэтому традиционный подход, основанный на использовании монохроматора и одноканальной регистрации люминесценции, по-прежнему остается актуальным. В то же время, необходимость получения спектров от локальных участков образцов с высоким пространственным разрешением требует использования техники микрофлуориметрии, практически не развитой в ближней ИК области спектра.

В данной работе описаны конструктивные особенности и технические параметры комплекса для характеристики стационарных параметров люминесценции макро- и микрообразцов в ближнем ИК диапазоне спектра (0,8–2,2 мкм) с высоким спектральным и пространственным разрешением.

Авторами настоящей статьи разработан комплекс, позволяющий проводить измерения как по стандартной 90°-схеме возбуждения/регистрации, так и с использованием техники мик-

рофлуориметрии, где возбуждение и прием излучения люминесценции осуществляются одним и тем же микрообъективом. По стандартной схеме исследуются растворы веществ в кюветах и макрообразцы, в то время как схема микрофлуориметрии применяется для визуализации микроструктурированных образцов и получения спектров люминесценции от интересующих локальных участков образца.

На рис. 1 представлена функциональная схема комплекса. Осветительная система состоит из источников излучения (лазеры с длинами волн $\lambda = 532$ и 633 нм мощностью 15 мВт, светодиоды с максимумами излучения на длинах волн 520, 590, 625 и 850 нм мощностью 1 и 3 Вт), системы откидывающихся зеркал (ОЗ), светоделителей и расширителя лазерного излучения. Для проведения измерений по стандартной схеме (канал I) возбуждающее излучение лазеров или светодиодов направляется в кюветное отделение. Излучение люминесцирующего образца принимается под углом 90° , изображение горизонтальной люминесцирующей области поворачивается на 90° призмой Довэ и фокусируется на вертикальную входную щель монохроматора. В режиме микрофлуориметра (канал II) для возбуждения люминесценции используется только излучение лазеров, которое с помощью откидывающегося зеркала (ОЗ 2) направляется в люминесцентный микроскоп.

Для заполнения апертуры микрообъектива, необходимого для достижения максимального пространственного разрешения, используется расширитель лазерных пучков. Объект располагается на предметном столике. Для наблюдения изображения объекта и выбора исследуемого локального участка образца используется видеокамера. Возбуждение и прием излучения осуществляются с помощью высокоапертурного (NA 0,55) объектива. Излучение направляется на входную щель монохроматора. При этом кювета и линза Л2 выводятся из оптического пути.

Комплекс построен на базе монохроматора "Acton SP-2558" с относительным отверстием $f/6,5$, фокусным расстоянием 500 мм и дифракционной решеткой 150 мм^{-1} , который обеспечивает необходимое спектральное разрешение при достаточно высокой светосиле. Спектр люминесценции регистрируется сменным охлаждаемым до -20°C фотодиодом на основе InGaAs, установленным за выходной щелью монохроматора. Для согласования выходной щели монохроматора с приемной площадкой фотодиода (диаметр 1 мм) использован фокусирующий объектив $21 \times 0,4$. После предварительного усиления сигнал фотодиода оцифровывается интерфейсным модулем "SpectraHub".

В качестве приемников используются два охлаждаемых InGaAs-фотодиода фирмы Hamamatsu – стандартного (G8605-21, 0,8–1,6 мкм)

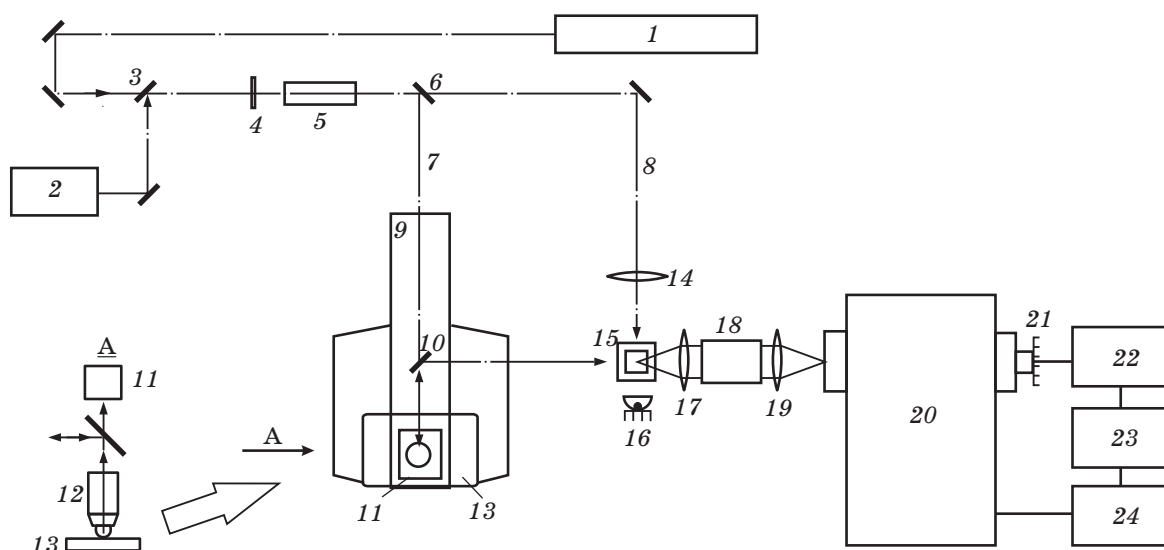


Рис. 1. Функциональная схема комплекса. 1 – лазер He-Ne с $\lambda = 633$ нм, 2 – лазер YAG:Nd с $\lambda = 532$ нм, 3, 6 – откидные зеркала (ОЗ 1 и ОЗ 2), 4 – аттенюатор, 5 – расширитель, 7 – канал I, 8 – канал II, 9 – микроскоп, 10 – светоделитель, 11 – видеокамера, 12 – объектив, 13 – предметный столик, 14, 17 и 19 – линзы (Л1, Л2 и Л3), 15 – кювета, 16 – светоделитель, 18 – призма Довэ, 20 – монохроматор, 21 – InGaAs-фотодиод, 22 – предусилитель, 23 – SpectraHub, 24 – компьютер.

и расширенного (G5852-21, 0,9–2,1 мкм) спектрального диапазона [4]. Стандартный фотодиод включен в режиме смещения (напряжение смещения 0,7 В), что обеспечивает быстродействие и линейность уже при малом уровне освещенности. Темновой ток длинноволнового фотодиода примерно в 1000 раз больше, чем у стандартного фотодиода. Такой ток в режиме смещения сильно затрудняет регистрацию слабых сигналов, особенно из-за температурной зависимости, поэтому фотодиод включен в фотогальваническом режиме. Предусилители сигналов фотодиодов выполнены на основе операционных усилителей с полевыми входами AD645 [5]. Чувствительность приемников с учетом предусилителей на длине волны, соответствующей максимуму чувствительности фотодиодов (1,6–1,8 мкм), составляет $2,5 \times 10^8$ В/Вт, минимальный уровень определяемой световой мощности – 0,4 пВт.

Спектральная чувствительность комплекса определена путем калибровки по спектру излучения черного тела с цветовой температурой 2856 К. На рис. 2 приведены примеры кривых спектральной чувствительности, полученных при спектральном разрешении 6 нм (ширина щели 0,5 мм) с использованием фотодиодов стандартного и расширенного спектральных диапазонов.

Особенности в области длин волн 1,4 и 1,9 мкм связаны с полосами поглощения паров воды в воздухе. Они становятся заметными, поскольку длина оптического пути внутри монохроматора порядка одного метра. При увеличении спектрального разрешения становится видна тонкая спектральная структура этих полос. В принципе, влияние этих полос на вид измеряемых спектров люминесценции может быть минимизировано нормировкой экспериментальных спектров на кривую спектральной чувствительности, записанную при разной ширине щелей. Однако радикальным способом их устранения является продувка внутреннего пространства монохроматора азотом.

Тонкая структура спектра поглощения паров воды в воздухе использована для оценки спектрального разрешения комплекса. На рис. 3 приведен участок такого спектра в области 1,4 мкм, записанный при ширине щелей монохроматора 0,03, 0,25 и 1,0 мм. При минимальной ширине щелей спектральное разрешение комплекса составляет 0,4 нм.

В случае измерения спектров люминесценции исследуемых соединений в растворах или

стеклянных матрицах (канал I) следует учитывать тот факт, что многие растворители и матрицы имеют собственные полосы поглощения в ближней ИК области спектра. Поэтому подбор подходящих растворителей или материала матриц играет важную роль. Для иллюстрации на рис. 4 приведены спектры люминесценции растворов квантовых точек PbS в обычно используемых растворителях – толуоле и в четыреххлористом углероде, который практически не поглощает в исследуемой области спектра.

Влияние собственного поглощения растворителей или матриц можно в той или иной степени минимизировать, возбуждая люминесценцию вблизи переднего края кюветы. Так, как показано на рис. 4: спектр раствора в толуоле, записанный при возбуждении на расстоянии 1 мм от передней стенки, гораздо меньше искажен полосами поглощения растворителя, чем спектр, записанный при возбуждении по центру кюветы, т. е. на расстоянии 5 мм от стенки.

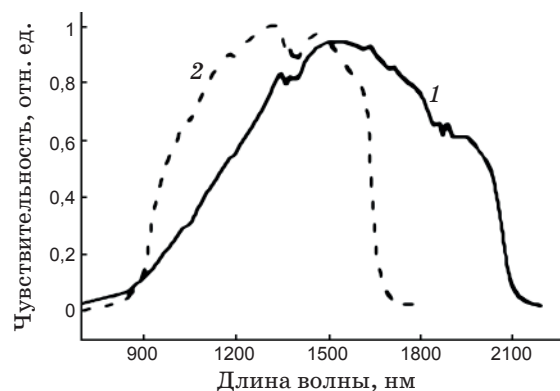


Рис. 2. Относительная спектральная чувствительность комплекса с использованием фотодиодов G5852 (1) и G8605 (2).

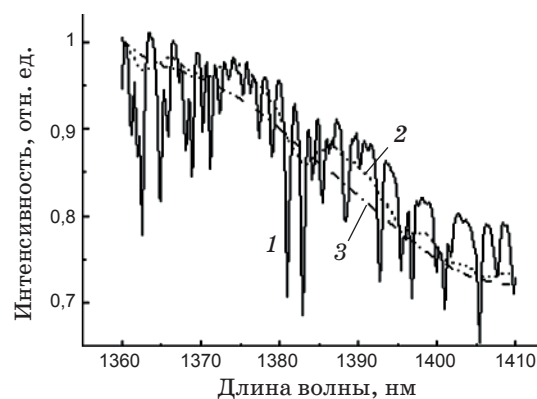


Рис. 3. Линии поглощения паров воды при ширине щели 0,03 (1), 0,25 (2) и 1 мм (3), спектральное разрешение 0,4, 3,2 и 13 нм соответственно. Приемник G8605.

Для иллюстрации возможностей комплекса при исследовании макрообъектов на рис. 5 приведены спектры люминесценции растворов квантовых точек разных размеров в CCl_4 при концентрации около 10^{-5} М. Квантовые точки PbS являются уникальными люминофорами, излучающими в ближней ИК области спектра, положение полос люминесценции которых сдвигается в коротковолновую область спектра при уменьшении их размера. Спектры получены при двукратном усреднении, шаг 3 нм, время накопления 300 мс, общее время записи спектра 4 мин.

Полученные спектры скорректированы с учетом спектральной чувствительности комплекса и нормированы на максимум интенсивности. Отношения сигнал/шум в максимумах полос люминесценции растворов квантовых точек с размерами 3,6, 4,3 и 6,7 нм оценены в 60, 500 и 550 соответственно. Размер квантовых точек определялся с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния.

Возможности комплекса при исследовании микрообразцов в режиме микрофлуориметра проиллюстрированы рис. 6, где приведены результаты исследования поверхности микрообразца, полученного при осаждении из раствора на предметное стекло квантовых точек PbS диаметром 3,6 нм. На рисунке показаны изображение поверхности (рис. 6а) и график зависимости интенсивности люминесценции локального участка микроструктуры размером около 0,5 мкм, отмеченного на изображении поверхности перекрестьем (рис. 6б), от длины волны.

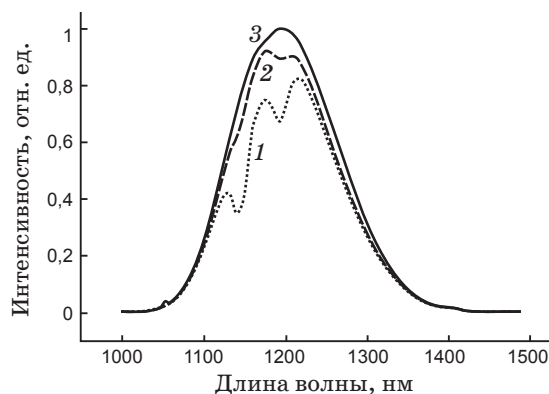


Рис. 4. Влияние поглощения растворителя на спектр люминесценции квантовых точек PbS. 1, 2 – толщина поглощающего слоя толуола 5 и 1 мм соответственно, 3 – толщина поглощающего слоя CCl_4 5 мм. Возбуждение излучением лазера с $\lambda = 532$ нм, 10 мВт. Спектральное разрешение 13 нм. Приемник G5852.

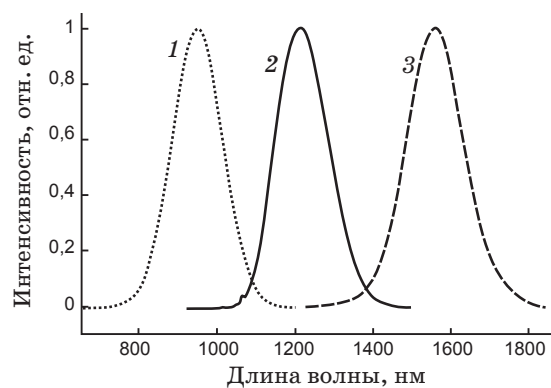


Рис. 5. Нормированные спектры люминесценции растворов квантовых точек PbS с размерами 3,6 (1), 4,3 (2) и 6,7 нм (3) в CCl_4 . Возбуждение излучением лазера с $\lambda = 532$ нм, 10 мВт. Спектральное разрешение 13 нм. Приемник G5852.

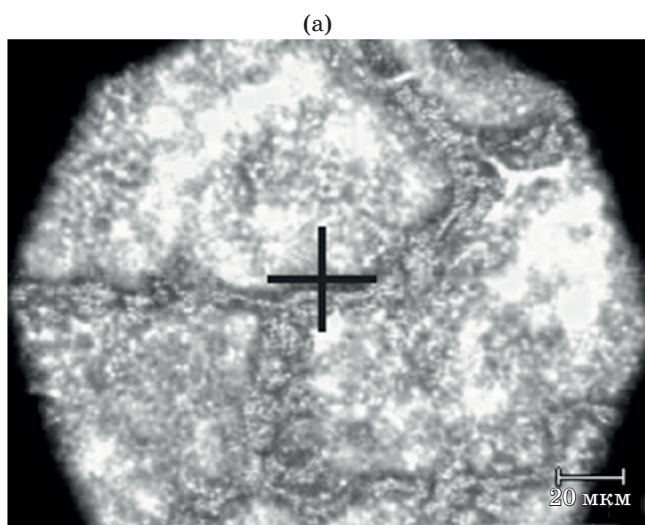


Рис. 6. Изображение микроструктуры, образованной квантовыми точками PbS диаметром 3,6 нм, осажденными на поверхность (а). Спектр люминесценции выбранного локального участка, обозначенного перекрестьем (б). Возбуждение излучением лазера с $\lambda = 633$ нм, 10 мВт. Спектральное разрешение 13 нм. Приемник G5852.

Разработанный комплекс для проведения спектральных измерений в ИК диапазоне позволяет регистрировать спектры вторичного излучения люминофоров на основе редкоземельных элементов, квантовых точек и ряда органических красителей в спектральном диапазоне 0,8–2,2 мкм с высоким спектральным и пространственным разрешением. Минимальная определяемая мощность светового потока составляет 0,4 пВт на длине волны 1,5 мкм. Спектральное разрешение 0,4 нм достигается при ширине щели 0,03 мм. Пространственное разрешение в режиме микрофлуориметрии составляет 0,5 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogach A.L., Eychmüller A., Hickey S.G., Kershaw S.V. Infrared-Emitting Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Assembly, Spectroscopy, and Applications // *small*. 2007. V. 3. № 4. P. 536–557.
2. RED-Wave-NIRX-SR InGaAs Miniature NIR Spectrometers [Электронный ресурс] / StellarNet, Inc. Электрон. дан. 2010. Режим доступа: http://www.stellarnet-inc.com/products_spectrometers_RED-Wave-NIRX-SR.htm, свободный. Загл. с экрана.
3. Ocean Optics NIRQuest Spectrometer [Электронный ресурс] / Ocean Optics, Inc. Электрон. дан. 2010. Режим доступа: <http://www.oceanoptics.com/Products/nirquest.asp>, свободный. Загл. с экрана.
4. InGaAs Photodiode [Электронный ресурс] / Hamamatsu Photonics K.K. Электрон. дан. 2010. Режим доступа: http://jp.hamamatsu.com/products/division/ssd/pd128/pd129/index_en.html, свободный. Загл. с экрана.
5. Kester W., Wurcer S., Kitchin C. Signal conditioning high impedance sensors // *Sensor technology handbook* / Ed. by Wilson J.S. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 108–122.