



УДК 535.343, 539.213.27

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ ВО ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ж.О. Липатова<sup>а</sup>, Е.В. Колобкова<sup>а</sup>, В.А. Асеев<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: zluca\_yo@mail.ru

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 23.01.15, принята к печати 19.02.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-2-359-361

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Липатова Ж.О., Колобкова Е.В., Асеев В.А. Люминесценция квантовых точек сульфида кадмия во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 2. С. 359–361.

**Аннотация.** Квантовые точки сульфида кадмия являются перспективными материалами в оптике, медицине, биологии и оптоэлектронике. В работе исследованы фторофосфатные стекла, активированные квантовыми точками сульфида кадмия. В результате термообработки были сформированы квантовые точки диаметром 2,8 нм, 3,0 нм и 3,8 нм. При таком изменении размеров квантовых точек наблюдается сдвиг края фундаментального поглощения и полосы люминесценции в длинноволновую область спектра. Обнаружена зависимость времени жизни люминесценции от длины волны регистрации в диапазоне 450–700 нм. Полученные фторофосфатные стекла с квантовыми точками CdS могут быть применены в качестве люминофоров с интенсивной полосой люминесценции и длительным временем жизни возбужденного состояния.

**Ключевые слова:** квантовые точки, люминесценция, поглощение, фторофосфатные стекла.**Благодарности.** Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

## LUMINESCENCE OF CADMIUM SULFIDE QUANTUM DOTS IN FLUOROPHOSPHATE GLASSES

Zh.O. Lipatova<sup>а</sup>, E.V. Kolobkova<sup>а</sup>, V.A. Aseev<sup>а</sup><sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: zluca\_yo@mail.ru

**Article info**

Received 23.01.15, accepted 19.02.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-2-359-361

Article in Russian

**For citation:** Lipatova Zh.O., Kolobkova E.V., Aseev V.A. Luminescence of cadmium sulfide quantum dots in fluorophosphate glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 2, pp. 359–361. (in Russian)

**Abstract.** Cadmium sulfide quantum dots are perspective materials in optics, medicine, biology and optoelectronics. Fluorophosphate glasses, doped with cadmium sulfide quantum dots, were examined in the paper. Heat treatment led to the formation of quantum dots with diameters equal to 2.8 nm, 3.0 nm and 3.8 nm. In view of such changes in the quantum dots size the fundamental absorption edge shift and the luminescence band are being displaced to the long wavelengths. Luminescence lifetime has been found to be dependent on the registration wavelength in the range from 450 to 700 nm. Obtained fluorophosphate glasses with CdS quantum dots can find their application as fluorescent materials with intensive luminescence band and long excited-state natural lifetime.

**Keywords:** quantum dots, luminescence, absorption, fluorophosphate glasses.**Acknowledgements.** This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement # 14-23-00136).

Квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, чьи размеры меньше или равны радиусу экситона Бора, их оптические свойства зависят от размера [1–3]. КТ сульфида кадмия (CdS) нашли широкое применение в различных областях. Они применяются в оптике как фильтры в желто-оранжевой области благодаря их высокому коэффициенту поглощения. Высокие значения оптической нелинейности, наблюдаемые в системах с пониженной размерностью (содержащих КТ), характеризуют эти системы как перспективные для создания оптоэлектронных приборов; КТ CdS применяются в биологии и медицине [4]. Их можно рассматривать в качестве активной среды полупроводниковых лазеров. Важной характеристикой для каждого материала является боровский радиус экситона, который для CdS составляет 3,2 нм. Для наночастиц CdS характерно увеличение энергии связи экситона в несколько раз по сравнению с энергией связи в монокристалле [5].

Для создания композитных оптических материалов с КТ хорошо подходит стекло. Известно, что стекла, активированные полупроводниковыми нанокристаллами, демонстрируют «голубой сдвиг» оптического спектра и дискретную структуру электронно-дырочных переходов, которые возникают вследствие размерного ограничения электронного движения в квантовой точке. С результатами исследования свойств

КТ можно познакомиться в работах [6, 7]. В настоящей работе рассмотрены люминесцентные свойства КТ CdS во фторофосфатных стеклах. Выбор фторофосфатной матрицы обусловлен возможностью введения в большей концентрации CdS, в отличие от силикатной матрицы. Фторофосфатные стекла имеют более низкие температуры синтеза и меньшее время вторичных термообработок для роста КТ [8]. В работе были исследованы фторофосфатные стекла состава  $50\text{NaPO}_3\text{-}25\text{H}_3\text{PO}_4\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO}\text{-}7,5\text{NaAlF}_6\text{-}0,6\text{CdS}$  (исходные материалы марки «ХЧ» и «ОСЧ»). Синтез проводился в закрытых стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона при температуре 950–1000 °С, продолжительность 40 мин. Для снятия остаточных напряжений проводился отжиг при температуре значительно ниже температуры стеклования (350 °С). КТ синтезировались путем вторичной термообработки стекол при температуре 430 °С, 460 °С и 480 °С.

У исходного стекла край фундаментального поглощения находится в области 300 нм (рис. 1, а). В результате термообработки происходит рост КТ CdS, что приводит к сдвигу края фундаментального поглощения до 459 нм. Используя данные работы [9], можно оценить размер нанокристалла. Были сформированы КТ следующих размеров: 2,8 нм, 3,0 нм и 3,8 нм.

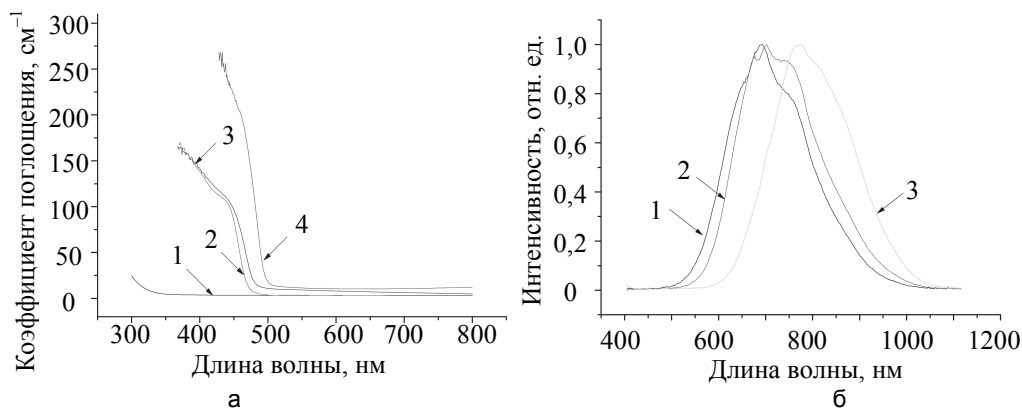


Рис. 1. Спектры поглощения для исходного стекла (1), стекла с КТ диаметром: 2,8 нм (2), 3,0 нм (3), 3,8 нм (4) (а); спектры люминесценции для стекла с КТ диаметром: 2,8 нм (1) 3,0 нм (2), 3,8 нм (3) (б)

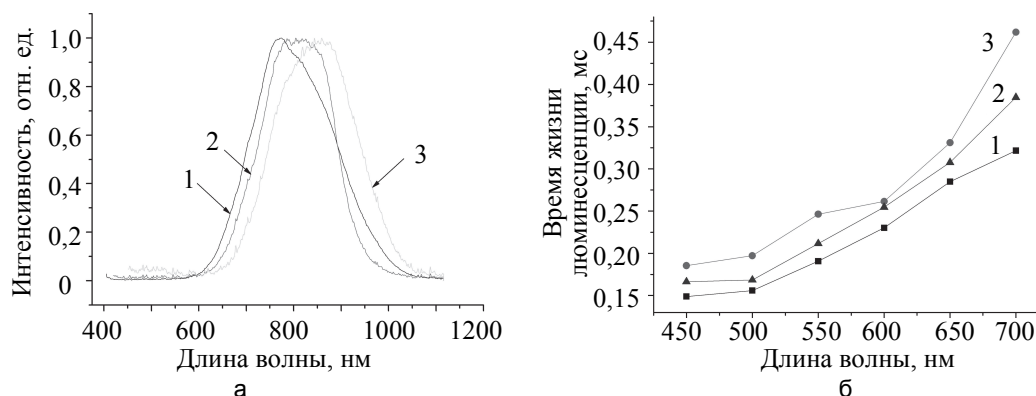


Рис. 2. Спектры люминесценции после термообработки при температуре 430 °С (1), 460 °С (2), 480 °С (3) (а); зависимость времени жизни люминесценции от длины волны регистрации для стекла с КТ диаметром 2,8 нм (1), 3,0 нм (2) и 3,8 нм (3) (б)

На рис. 1, б, представлены спектры люминесценции для стекол с КТ разных размеров. Сравнение максимума первого экситонного перехода в спектре поглощения и максимума люминесценции свидетельствует о большом стоксовом сдвиге (1 эВ). Стекла с КТ CdS характеризуются широкой структурированной полосой люминесценции, состоящей из нескольких полос [10]. Возможно, такой вид спектров люминесценции связан с наличием глубоких ловушек, обусловленных различными дефектами структуры поверхности наночастиц за счет взаимодействия с матрицей [11, 12]. Также уширение полосы люминесценции может быть связано с дисперсией КТ по размерам [13]. Увеличение времени термообработки стекол приводит к росту КТ CdS и соответственно к изменению спектров люминесценции. В результате увеличения времени термообработки и температуры наблюдается смещение максимумов интенсивности в красную область спектра. Максимумы полосы люминесценции сдвигаются с 692 нм до 774 нм. Увеличение температуры термообработки с 430 °С до 480 °С также приводит к смещению полос люминесценции в красную область спектра с 774 нм до 859 нм (рис. 2, а).

В работе [14] показано, что кинетика затухания люминесценции КТ зависит от длины волны регистрации. На рис. 2, б, представлена зависимость времени жизни люминесценции от длины волны регистрации для образцов с КТ диаметром 2,8 нм, 3,0 нм и 3,8 нм. При увеличении длины волны от 450 нм до

700 нм времена жизни изменяются в пределах 0,15–0,32 мс для КТ диаметром 2,8 нм, 0,16–0,38 мс – для КТ диаметром 3,0 нм, 0,18–0,46 мс – для КТ диаметром 3,8 нм. Такая зависимость от длины волны регистрации может быть обусловлена наличием различных центров свечения люминесценции. Большие значения времен жизни люминесценции могут быть связаны с существованием метастабильного уровня внутри запрещенной зоны, положение и время жизни которого зависят от размеров КТ [15]. Из такой зависимости можно сделать вывод, что при увеличении размера КТ увеличивается время жизни люминесценции. Данные фторофосфатные стекла с КТ CdS могут быть использованы в качестве люминофоров с интенсивной полосой люминесценции и длительным временем жизни возбужденного состояния.

#### Литература

1. Rogach A. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application. Wien: Springer-Verlag, 2008. 372 p.
2. Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots // Journal of Physical Chemistry B. 2002. V. 106. N 31. P. 7619–7622. doi: 10.1021/jp025698c
3. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // Chemical Reviews. 2005. V. 105. N 4. P. 1025–1102. doi: 10.1021/cr030063a
4. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011. 188 с.
5. Ремпель С.В., Разводов А.А., Небогатиков М.С., Шишкина Е.В., Шур В.Я., Ремпель А.А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 3. С. 567–571.
6. Юмашев К.В., Маляревич А.М., Поснов Н.Н., Михайлов В.П., Липовский А.А., Колобкова Е.В., Петриков В.Д. Нелинейная спектроскопия фосфатных стекол с наночастицами селенида кадмия // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 8. С. 735–738.
7. Yuang Y.-S., Chen Y.-F., Lee Y.-Y., Liu L.-C. Photothermal deflection and photoluminescence studies of CdS and CdSe quantum dots // Journal of Applied Physics. 1994. V. 76. N 5. P. 3041–3044. doi: 10.1063/1.357483
8. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 1–5.
9. Martin J.L., Riera R., Cruz S.A. Confinement of excitons in spherical quantum dots // Journal of Physics Condensed Matter. 1998. V. 10. N 6. P. 1349–1361. doi: 10.1088/0953-8984/10/6/017
10. Kim J.I., Kim J., Lee J., Jung D.-R., Kim H., Choi H., Lee S., Byun S., Kang S., Park B. Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. Art. 482. doi: 10.1186/1556-276X-7-482
11. Волкова Е.К., Кочубей В.И. Люминесценция наночастиц сульфида кадмия // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12. № 4-1. С. 113–116.
12. Karitonov A.M., Stupak A.P., Gaponenko S.V., Petrov E.P., Rogach A.L., Eychmuller A. Luminescence properties of thiol-stabilized CdTe nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. 1999. V. 103. N 46. P. 10109–10113.
13. Екимов А.И., Онущенко А.А. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 7. С. 1215–1223.
14. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Vitukhnovsky A.G., Ambrozhevitch S.A., Katsaba A.V., Shatskikh T.S. The picosecond kinetic of luminescence in hydrophilic colloidal CdS quantum dots // Proc. Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties. Alushta, Ukraine, 2013. V. 2. N 3. Art. 03NCNN16.
15. Литвин А.П., Парфенов П.С., Ушакова Е.В., Баранов А.В. Исследование кинетики люминесценции квантовых точек сульфида свинца // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 32–38.

<i>Липатова Жанна Олеговна</i>	– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zluka_yo@mail.ru
<i>Колобкова Елена Вячеславовна</i>	– доктор химических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Kolobok106@rambler.ru
<i>Асеев Владимир Анатольевич</i>	– кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Aseev@oi.ifmo.ru
<i>Zhanna O. Lipatova</i>	– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zluka_yo@mail.ru
<i>Elena V. Kolobkova</i>	– D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Kolobok106@rambler.ru
<i>Vladimir A. Aseev</i>	– PhD, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Aseev@oi.ifmo.ru