



УДК 535.343, 539.213.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА СИЛЬНОГО КОНФАЙНМЕНТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ ВО ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ж.О. Липатова<sup>а</sup>, Е.В. Колобкова<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская ФедерацияАдрес для переписки: [zluka\\_yo@mail.ru](mailto:zluka_yo@mail.ru)**Информация о статье**

Поступила в редакцию 22.04.16, принята к печати 21.05.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-745-748

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Липатова Ж.О., Колобкова Е.В. Исследование режима сильного конфайнмента квантовых точек селенида кадмия во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 4. С. 745–748. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-745-748**Аннотация**

Исследован режим сильного конфайнмента для фторофосфатных стекол с квантовыми точками CdSe. В результате вторичной термообработки стекол были синтезированы квантовые точки в широком диапазоне размеров 1,2–4,5 нм. Сильный конфайнмент исследовался по двум энергетическим переходам, соответствующих возбужденным состояниям квантовых точек на спектрах возбуждения люминесценции. По полученным зависимостям для первого и второго энергетического перехода от размера наночастиц можно сказать, что фторофосфатная матрица не взаимодействует с квантовыми точками.

**Ключевые слова**

квантовые точки, фторофосфатные стекла, CdSe, конфайнмент

**Благодарности**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00136).

## STUDY OF STRONG CONFINEMENT OF CADMIUM SELENIDE QUANTUM DOTS IN FLUORINE-PHOSPHATE GLASSES

Zh.O. Lipatova<sup>а</sup>, E.V. Kolobkova<sup>а</sup><sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian FederationCorresponding author: [zluka\\_yo@mail.ru](mailto:zluka_yo@mail.ru)**Article info**

Received 22.04.16, accepted 21.05.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-745-748

Article in Russian

**For citation:** Lipatova Zh.O., Kolobkova E.V. Study of strong confinement of cadmium selenide quantum dots in fluorine-phosphate glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 745–748. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-745-748**Abstract**

Fluorine-phosphate glasses doped with CdSe quantum dots were studied. As a result of glasses secondary heat-treatment, quantum dots were synthesized with sizes equal to 1.2-4.5 nm. Strong confinement was studied in two energy transitions (excited states of quantum dots) on photoluminescence excitation spectra. Experimental dependencies for the first and second energy transition on the nanoparticles size enable to conclude that no interaction occurs with fluorine-phosphate glass matrix and quantum dots.

**Keywords**

quantum dots, fluorine-phosphate glasses, CdSe, confinement

**Acknowledgements**

The research was funded by the Russian Science Foundation (Agreement №14-23-00136)

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик полупроводниковых наноструктур в матрице стекла имеет практический интерес благодаря их свойствам, возникающим вследствие квантово-размерных эффектов [1, 2]. Стекла, содержащие несколько весовых процентов нанокристаллической фазы селенида кадмия (CdSe), могут использоваться в качестве оптических фильтров. Также стекла с кван-

товыми точками CdSe обладают высокой нелинейной восприимчивостью третьего порядка, поэтому потенциально могут являться материалами для оптических переключателей [3–7]. Режим сильного конфайнмента для квантовых точек возникает, когда размер наночастиц значительно меньше радиуса экситона Бора. Исследование такого режима для квантовых точек CdSe возможно при условии синтеза монодисперсных образцов в широком диапазоне размеров. Такое исследование наглядно представлено в работе [8], где квантовые точки CdSe получены методом коллоидной химии. Исследование режима сильного конфайнмента в стеклах силикатной матрицы представляется затруднительным из-за дисперсии наночастиц по размерам, когда на спектрах поглощения разрешается только первое возбужденное состояние [9, 10]. Также в силикатной матрице формирование квантовых точек CdSe происходит при высоких температурах и длительном времени термообработки, что ограничивает диапазон размеров синтезированных наночастиц. В настоящей работе представлены результаты исследования режима сильного конфайнмента квантовых точек CdSe во фторофосфатных стеклах. Фторофосфатная матрица позволяет получить более узкое распределение наночастиц по размерам и имеет более «мягкий» режим термообработки, что позволяет синтезировать квантовые точки в широком диапазоне размеров.

В работе были исследованы стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZnF}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}$ , активированные CdSe. Методика синтеза таких стекол проводилась по аналогии с [11]. Формирование квантовых точек CdSe происходило в результате вторичной термообработки стекол в муфельной печи при температурах 415, 420, 430 °С.

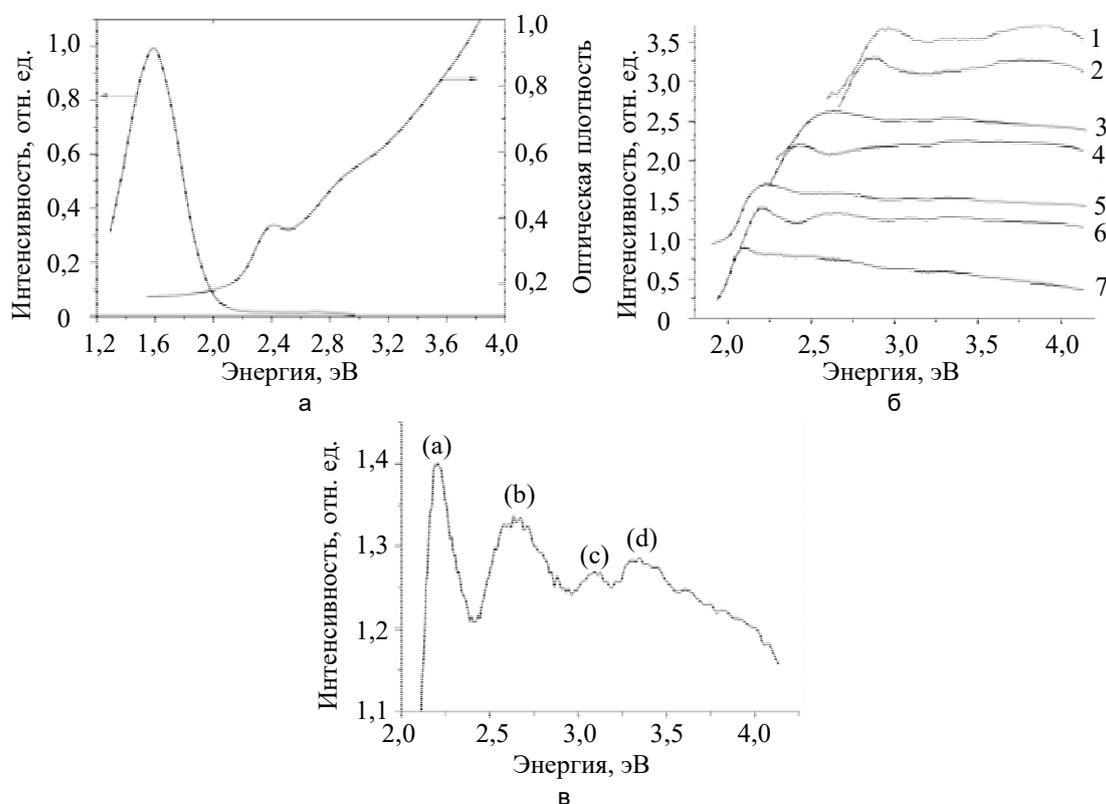


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции для квантовых точек CdSe диаметром 2,8 нм (а). Энергия возбуждения люминесценции 3,06 эВ. Спектры возбуждения люминесценции для квантовых точек диаметром 1,2 нм (1), 1,6 нм (2), 2,5 нм (3), 2,8 нм (4), 3,8 нм (5), 4,0 нм (6), 4,5 нм (7) (б). Спектр возбуждения люминесценции для квантовых точек диаметром 4,0 нм (кривая б) (в)

Спектры оптической плотности и люминесценции для квантовых точек CdSe с размерами 2,8 нм представлены на рис. 1, а. Спектр поглощения демонстрирует тонкую структуру с двумя оптическими межзонными переходами. Спектр люминесценции характеризуется широкой полосой в диапазоне энергий 1,3–2,0 эВ с максимумом 1,6 эВ. Сдвиг Стокса, равный 0,8 эВ, свидетельствует о люминесценции, связанной с «ловушечными» состояниями. Квантовый выход люминесценции составляет 30%. Изменяя температуру и время термообработки стекол с 415 до 430 °С в течение 10–30 мин, можно синтезировать квантовые точки в широком диапазоне размеров. Оценка размеров синтезированных квантовых точек производилась с использованием максимума первого возбужденного состояния на спектрах поглощения и данных работы [8]. Таким образом, в стеклах были сформированы квантовые точки CdSe с размерами 1,2 нм, 1,6 нм, 2,5 нм, 2,8 нм, 3,8 нм, 4,0 нм, 4,5 нм, спектры возбуждения которых представлены на рис. 1, б. В зависимости от размера наночастиц на спектрах возбуждения люминесценции наблюдается

разное число разрешенных оптических переходов (возбужденных состояний). Для квантовых точек с размерами 1,2–2,5 нм наблюдается только два разрешенных перехода (а) и (б), в то время как для квантовых точек с размерами 2,8–4,5 нм наблюдаются более высокие возбужденные состояния (с) и (д), соответствующие третьему и четвертому разрешенному переходу (рис. 1, в). Наблюдение более высоких возбужденных состояний свидетельствует о монодисперсности квантовых точек во фторофосфатной матрице стекла. Таким образом, для исследования конфайнмента для всех размеров квантовых точек были рассмотрены только первое (а) и второе (б) возбужденные состояния.

Уменьшение размера наночастиц демонстрирует голубой сдвиг (сдвиг в область больших энергий) главных максимумов спектров возбуждения люминесценции (рис. 2, а). Также по зависимости видно, что с увеличением размера наночастиц расстояние между первым возбужденным состоянием уменьшается, что также подтверждает режим сильного конфайнмента для квантовых точек.

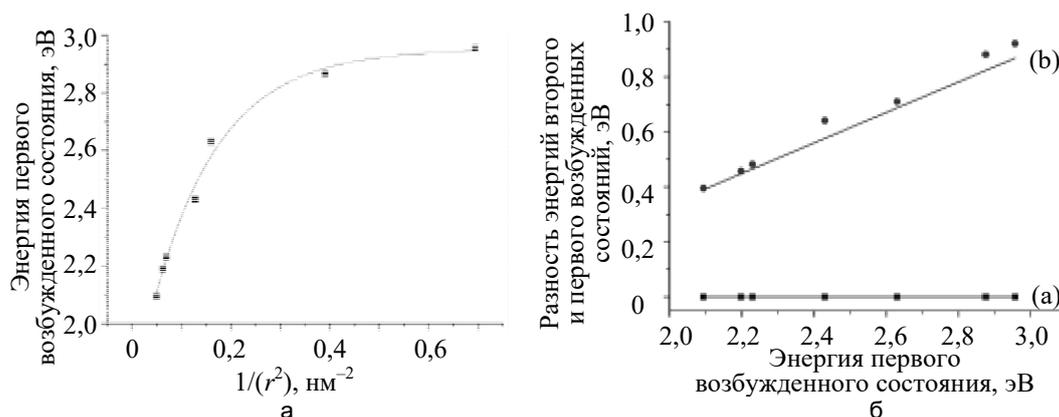


Рис. 2. Зависимость энергии первого возбужденного состояния от размера квантовых точек ( $1/r^2$ ) (а).

Разность между энергией второго возбужденного состояния (б) и энергией первого возбужденного состояния (а) от энергии первого возбужденного состояния для всех размеров квантовых точек CdSe (б)

Оценка конфайнмента для второго возбужденного состояния (б) всех квантовых точек производилась следующим образом: по оси абсцисс откладывался максимум энергии первого возбужденного состояния (а) для квантовых точек всех размеров. Максимумы возбужденных состояний квантовых точек были взяты из спектров возбуждения люминесценции. По оси ординат была отложена разность между энергиями второго (б) возбужденного состояния и первого (а). Полученная зависимость представлена на рис. 2, б. Изменение наклона кривой в зависимости от размера наночастиц хорошо согласуется с данными работы [8], где квантовые точки получены методом коллоидной химии. Таким образом, можно предположить, что в наших образцах не происходит взаимодействия матрицы стекла с квантовыми точками CdSe. Также, варьируя режимы термообработки, можно синтезировать монодисперсные квантовые точки для исследования режима сильного конфайнмента более высоких возбужденных состояний.

## References

1. Beard M.C., Turner G.M., Schmuttenmaer C.A. Size-dependent photoconductivity in CdSe nanoparticles as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, no. 9, pp. 983–987. doi: 10.1021/nl0256210
2. Brus L. Zero-dimensional “excitons” in semiconductor clusters. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1986, vol. 22, no. 9, pp. 1909–1914. doi: 10.1109/JQE.1986.1073184
3. Remitz K.E., Neuroth N.E., Speit. B. Semiconductor doped glass as a nonlinear material. *Materials Science and Engineering B*, 1991, vol. 9, no. 4, pp. 413–416. doi: 10.1016/0921-5107(91)90063-2
4. Morgan R.A., Park S.H., Koch S.W., Peyghambarian N. Experimental studies of the non-linear optical properties of cadmium selenide quantum-confined microcrystallites. *Semiconductor Science and Technology*, 1990, vol. 5, no. 6, pp. 544–548. doi: 10.1088/0268-1242/5/6/014
5. Stucky G.D., Mac-Dougall J.E. Quantum confinement and host/guest chemistry: probing a new dimension. *Science*, 1990, vol. 247, no. 4943, pp. 669–678.
6. Moller K., Eddy M.M., Stucky G.D., Herron N., Bein T. Stabilization of cadmium selenide molecular clusters in zeolite Y:EXAFS and x-ray diffraction studies. *Journal of American Chemical Society*, 1989, vol. 111, no. 7, pp. 2564–2571.
7. Herron N., Wang Y., Eddy M.M., Stucky G.D., Cox D.E., Moller K., Bein T. Structure and optical properties of cadmium sulfide superclusters in zeolite hosts. *Journal of American Chemical Society*, 1989, vol. 111, no. 2, pp. 530–540.

8. Norris D.J., Bawendi M.G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1996, vol. 53, no. 24, pp. 16338–16346.
9. Xu K., Liu C., Chung W.J., Heo J. Optical properties of CdSe quantum dots in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, vol. 356, no. 44–49, pp. 2299–2301. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.097
10. Chahboun A., Rolo A.G., Filonovich S.A., Gomes M.J.M. Factors influencing the passivation of CdS quantum dots embedded in silica glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, vol. 90, no. 10, pp. 1413–1419. doi: 10.1016/j.solmat.2005.10.006
11. Lipatova Z.O., Kolobkova E.V., Aseev V.A. Kinetics and luminescence of cadmium sulfide quantum dots in fluorine-phosphate glasses. *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 119, no. 2, pp. 229–233. doi: 10.1134/S0030400X15080159

- Липатова Жанна Олеговна*** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zluca\_yo@mail.ru
- Колобкова Елена Вячеславовна*** – доктор химических наук, доцент, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, kolobok106@rambler.ru
- Zhanna O. Lipatova*** – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zluca\_yo@mail.ru
- Elena V. Kolobkova*** – D.Sc., Associate professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, kolobok106@rambler.ru