

УДК 541.135

**ВЛИЯНИЕ СЕРЕБРА НА РОСТ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
ВО ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Е.В. Колобкова, Н.В. Никоноров, В.А. Асеев

Изучено влияние образования Ag-кластеров на рост PbSe-квантовых точек во фторофосфатном стекле системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-ZnO(Se)-PbF}_2$. Обнаружено усиление поглощения первого экситонного перехода при введении Ag при формировании квантовых точек одинакового размера. Зафиксировано увеличение размеров нанокристаллов при одинаковом температурно-временном режиме роста при формировании Ag-кластеров по сравнению с размерами квантовых точек в стеклах, не содержащих серебра.

Ключевые слова: квантовые точки, поверхностный плазмонный резонанс, Ag_n^0 нанокластеры, спектры поглощения.

Введение

Оптическим свойствам молекулярных кластеров и нанокристаллов благородных металлов (Ag, Au, Pt) сегодня уделяется особое внимание. Они обладают собственной люминесценцией, а также могут усиливать люминесценцию и поглощение других ионов, молекул и нанобъектов. Так, перенос энергии от молекулярных кластеров металлов на редкоземельные ионы позволяет усилить люминесценцию последних [1]. Локальное усиление поля электромагнитной волны при плазмонном резонансе в металлических наночастицах также приводит к усилению люминесценции и поглощению редкоземельных ионов [2] и биологических молекул [3]. По этой причине оптические свойства кластеров благородных металлов, содержащих разное число атомов, в первую очередь серебра, привлекают пристальное внимание исследователей.

В последние десятилетия стекла, содержащие квантовые точки, привлекали заметное внимание как материалы для создания элементов оптоэлектроники. Основой для подобного рассмотрения является радикальное изменение оптических свойств, возникающее вследствие квантового размерного эффекта, проявляющегося в диапазоне размеров, когда нанокристалл становится меньше радиуса экситона Бора. Такой нанокристалл называется квантовой точкой и имеет дискретный оптический спектр, причем дырка и электрон квантуются независимо друг от друга.

Квантовые точки селенида свинца (PbSe) характеризуются широким диапазоном размеров, соответствующих режиму сильного квантования, так как электрон, дырка и экситон имеют относительно большие радиусы экситона Бора. Так, в PbSe радиусы электрона, дырки и экситона Бора равны 23, 23 и 46 нм соответственно. Такие значения радиусов позволяют достигать режима сильного размерного квантования на сравнительно больших частицах.

В настоящее время практически отсутствуют сведения, за исключением работ [4–10], о формировании в стеклах полупроводниковых PbSe-нанокристаллов, характеризующихся сдвигом края оптического поглощения в широком диапазоне длин волн и демонстрирующих квантовые переходы в спектре оптического поглощения.

Недавно были опубликованы интересные результаты о влиянии серебряных кластеров на формирование квантовых точек PbS в силикатных стеклах [11]. Было показано, что при увеличении концентрации вводимого серебра происходит усиление поглощения и люминесценции PbS-нанокристаллов. В [12] проведено сравнение оптических свойств PbS-квантовых точек в слоях стекол до и после проведения ионного Ag^+ -обмена. Показано, что в объеме стекла, подвергнутого ионному обмену, происходит сдвиг спектров поглощения и люминесценции PbS-квантовых точек в длинноволновую область по сравнению с областями стекла, в которых ионный обмен не проводился, что соответствует росту более крупных нанокристаллов PbS.

Целью представляемой работы является расширение сведений о взаимодействии PbSe-квантовых точек с введенным в состав исходной матрицы серебром во фторофосфатном стекле системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-ZnO}$. Это дает возможность синтеза новых фторофосфатных стекол, позволяющих формировать в них квантовые точки PbSe в широком интервале размеров, характеризующихся узким распределением плотности электронных состояний для кристаллов всех размеров в энергетическом диапазоне 1,0–2,5 мкм.

Методика эксперимента и результаты исследований

Для синтеза стекол системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-ZnO(Se)-PbF}_2$ применялись материалы марки «ХЧ» и «ОСЧ». В качестве образцов для исследования были синтезированы стекла следующих составов: стекло 1, содержащее 10 ppm Ag (AgBr), не содержащее селен; стекло 2, содержащее AgBr и ZnSe + PbF_2 ;

стекло 3, содержащее ZnSe + PbF₂. Навеска составляла 50 г, синтез проводился в течение 40 мин при $T = 950\text{--}1000^\circ\text{C}$ в закрытых стеклоглеродных тиглях в атмосфере аргона. Такие условия синтеза позволяли получать стекла с высоким уровнем пропускания в диапазоне от 0,3–5 мкм. Стекломасса вырабатывалась между двумя холодными стеклоглеродными пластинами, закаленные стекла имели толщину не более 2 мм и отжигались при температуре несколько ниже T_g для снятия остаточных напряжений. Характеристические температуры при выборе температурно-временного режима формирования стеклокерамики были определены на основании данных, полученных при анализе кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения и математическая обработка данных проводились на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsche. Исходные стекла и подвергнутые вторичной термообработке образцы стеклокерамики для измерения спектрально-люминесцентных характеристик были отшлифованы и отполированы и имели толщину 1 мм.

Спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре Varian Cary 500 в диапазоне 300–3300 нм (оптическая плотность $D = 0\text{--}10$; спектральный диапазон регистрации 200–3300 нм; разрешение 0,1 нм; время интеграции 0,5 с).

Теплофизические характеристики

Термограмма стекол, перспективных для создания объемных стеклокристаллических материалов (прозрачных стеклокерамик), должна иметь два неперекрывающихся экзопика: первый пик обусловлен объемной кристаллизацией, а второй – поверхностной кристаллизацией. Выбор температуры термообработки в начале первого пика позволяет полностью исключить поверхностную кристаллизацию, которая приводит к неконтролируемому росту больших кристаллов. Характерные термограммы стекол 1 и 2 представлены на рис. 1, а, б, соответственно. Термограмма стекла 1 демонстрирует одну широкую полосу с максимумом 628°C , $T_{\text{нк}} = 570^\circ\text{C}$, соответствующую процессу поверхностной кристаллизации стекламатрицы и формированию микрокристаллического NaPO₃. Пиков, соответствующих формированию Ag-кластеров, не наблюдается, по-видимому, вследствие их малой концентрации.

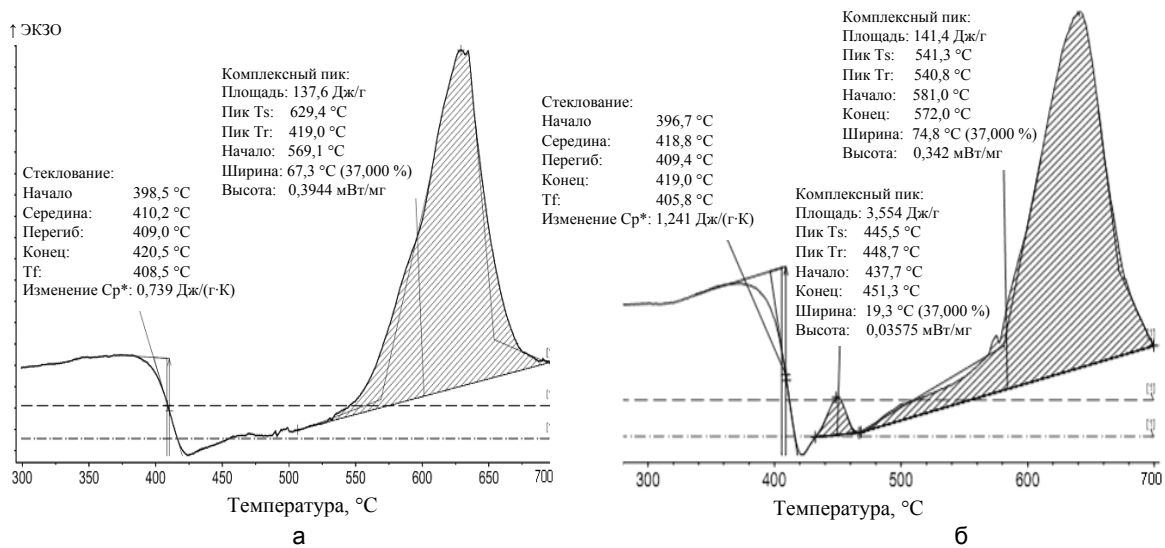


Рис. 1. ДСК стекла 1 (а) и стекла 2 (б)

Стекло 1 было подвергнуто термообработке при $T = 410^\circ\text{C}$ и $T = 430^\circ\text{C}$. При этом в нем наблюдалось возникновение желтой окраски, что свидетельствовало о росте металлических кластеров с $n \geq 100$.

Термограмма стекла 2 демонстрирует два разделенных пика. Первый пик соответствует выделению кубической модификации PbSe [4]. Эти предположения были подтверждены экспериментально: термообработки выше $T_{\text{нк}}$ позволили получить объемную кристаллизацию в стекле 2. На основании ДСК был определен температурный режим для проведения направленной контролируемой кристаллизации. Диапазон температур роста нанокристаллов составил при $T = 430\text{--}470^\circ\text{C}$, площадь пика – 3,6 Дж/г. Однако для контроля за ростом кристаллов необходимо выбирать минимальные из указанного интервала температуры. Известно, что для оптимизации распределения по размерам и приближении этого распределения к монодисперсному необходим двухстадийный режим термообработки. Первая, низкотемпературная стадия (Т1) должна обеспечить рост определенного числа зародышей. Вторая стадия (Т2) должна приводить к росту нанокристаллов преимущественно определенного размера. В соответствии с этой процедурой были выбраны две температуры: $T_1 = 400^\circ\text{C}$ и $T_2 = 430^\circ\text{C}$. Стекла были термообработаны в течение 0,5–1,5 ч.

Формирование Ag^0_n нанокластеров в стеклах

Отличительной чертой металлических частиц является наличие в них коллективных возбуждений электронов проводимости, называемых также поверхностными плазмонами, которые проявляют себя в определенной области спектра в виде интенсивной полосы поглощения. Спектры поглощения стекла 1, термообработанного при $410^\circ C$ (кривая 1) и $430^\circ C$ (кривая 2) в течение 40 мин, представлены на рис. 2. Очевидно, что возникшие полосы поглощения связаны с проявлением поверхностного плазмонного резонанса, характерного для Ag^0_n . В задачи настоящей работы не входило детальное обсуждение механизмов возникновения и роста металлических кластеров во фторофосфатных стеклах данного состава, поэтому можно только зафиксировать факт возникновения крупных (не молекулярных) кластеров Ag^0_n в том же интервале температур, что и рост квантовых точек.

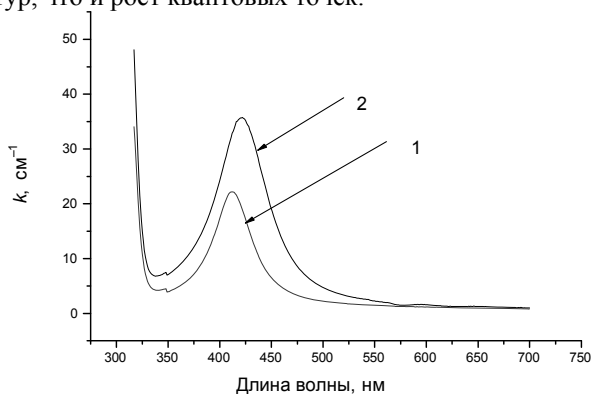


Рис. 2. Спектры поглощения стекла 1, термообработанного при $410^\circ C$ (кривая 1) и $430^\circ C$ (кривая 2) в течение 40 мин

Оптические спектры поглощения и рост нанокристаллов

Оптические спектры поглощения стекол, содержащих $PbSe$ и Ag^0_n , были измерены в спектральном диапазоне 300–3500 нм при комнатной температуре. Полученные спектры четко отражает эффект размерного квантования. Край оптического поглощения смещается от 4 эВ для исходного стекла до 0,56 эВ при увеличении времени термообработки. На рис. 3 показаны спектры поглощения стекол, содержащих нанокристаллы $PbSe$ в присутствии серебряных кластеров, полученные при различной длительности термообработки.

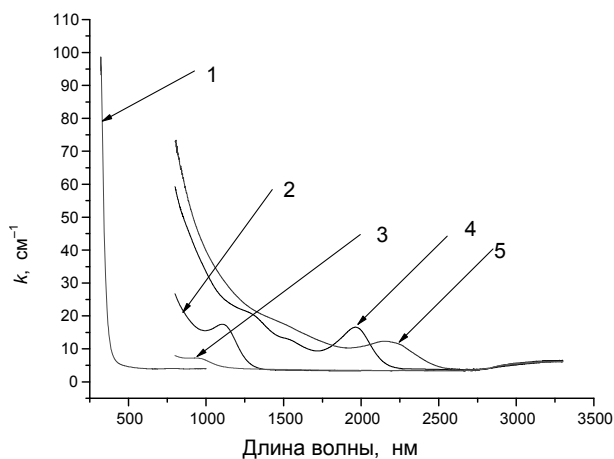


Рис. 3. Спектры поглощения исходного стекла 2 (кривая 1) и стекол, полученных в результате термообработки стекла 2 и содержащих квантовые точки $PbSe$ различных размеров: $D = 2,0$ нм (кривая 2); $D = 3,5$ нм (кривая 3); $D = 8,5$ нм (кривая 4) и $D = 11$ нм (кривая 5)

Спектры поглощения квантовых точек демонстрируют «голубой сдвиг» по отношению к собственному краю поглощения кристалла $PbSe$ ($E_g = 0,28$ эВ) приблизительно на 0,9 эВ для стекла с нанокристаллами наименьших размеров $R \approx 2,0$ нм. На рис. 4 приведена зависимость энергии первого экситонного уровня от размера квантовой точки. Зависимость получена на основании обработки данных электронной микроскопии сверхвысокого разрешения [9]. Сопоставление рис. 3 и рис. 4 позволяет определить, что в нашем эксперименте были сформированы нанокристаллы с диаметрами 2; 3,5; 8,5 и 11 нм.

Влияние введения серебра в состав исходной шихты может быть проанализировано на основе сопоставления спектров поглощения стекол, содержащих и не содержащих в качестве активной добавки $AgBr$ (стекла 2 и 3) и синтезированных в идентичных условиях. На рис. 5 проведено сопоставление двух

стекло, имеющих одинаковую энергию первого экситонного пика. Видно, что коэффициент поглощения выше у стекла, содержащего Ag^0_n на 2 см^{-1} ($17,5$ и $15,6\text{ см}^{-1}$ соответственно). Полуширина полосы становится несколько меньше, что означает уменьшение неоднородного уширения, возникающего из-за разброса квантовых точек по размерам.

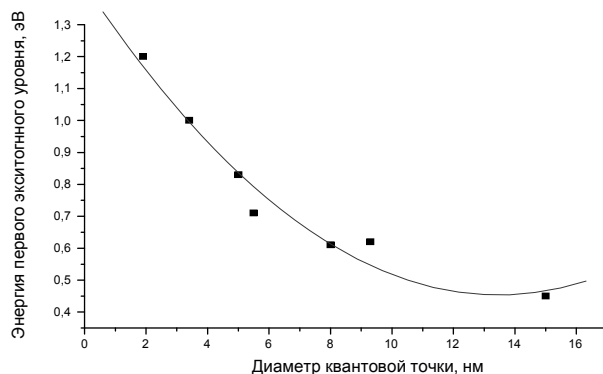


Рис. 4. Зависимость энергии первого экситонного уровня от размера квантовой точки [9]. Выращены нанокристаллы диаметрами 2; 3,5; 8,5 и 11 нм

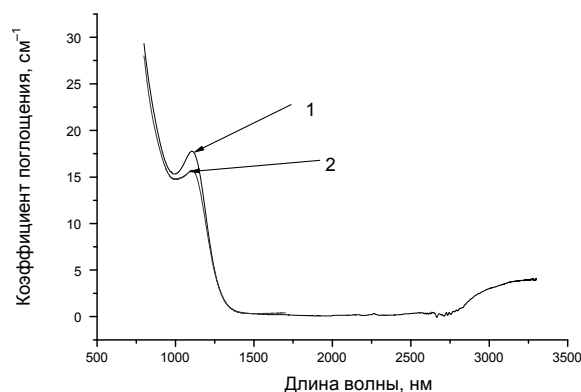


Рис. 5. Спектры поглощения стекла 2 (кривая 1) и стекла 3 (кривая 2) с квантовыми точками одинакового размера ($D = 3,5$ нм)

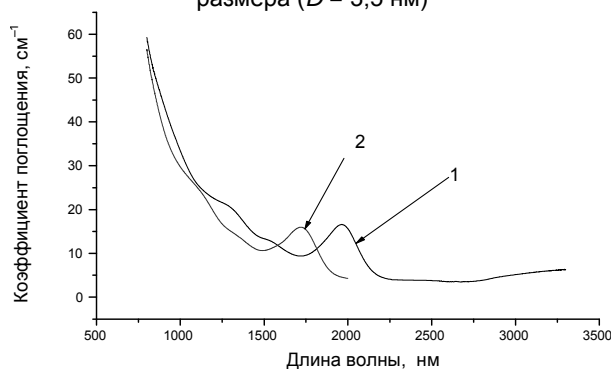


Рис. 6. Спектры поглощения стекла 2 (кривая 1) и стекла 3 (кривая 2) после термообработки в одинаковом температурно-временном режиме

Особенно интересно влияние серебра в области размеров, соответствующих диапазону энергии первого экситона $1,6\text{--}2,3\text{ мкм}$. На рис. 6 представлены спектры стекол 2 и 3, термообработанных при одинаковых условиях. Сопоставление спектров свидетельствует о формировании нанокристаллов больших размеров при введении $AgBr$. Так, в случае активной добавки $ZnSe + PbF_2$ формируется нанокристалл с диаметром 8 нм , а при введении $AgBr$ диаметр увеличивается до $8,4\text{ нм}$.

Заключение

Изучено влияние введения Ag на рост $PbSe$ -квантовых точек во фторофосфатном стекле. Обнаружено заметное увеличение интенсивности поглощения первого экситонного перехода при введении Ag -квантовых точек одинакового размера. Зафиксирован рост нанокристаллов больших размеров при одинаковом температурно-временном режиме роста при введении $AgBr$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-08-01226-а «Стекла с квантовыми точками полупроводников IV-VI для модуляторов добротности инфракрасных лазеров».

Литература

1. Hayakawa T., Selvan S.T., Nogami M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu³⁺-doped SiO₂ glass // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 1513–1515.
2. Wu Z.K., Lanni E., Chen W.Q., Bier M.E., Ly D., Jin R. High yield, large scale synthesis of thiolate-protected Ag₇ clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 16672–16673.
3. Shang L., Dong S., Nienhaus G.U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: Synthesis and biological applications // *Nano Today.* – 2011. – V. 6. – № 4. – P. 401–418.
4. Kolobkova E.V., Petrikov V.D., Lipovskii A.A. PbSe quantum dot doped phosphate glass // *Electronics Letters.* – 1997. – V. 33. – № 1. – P. 101–102.
5. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Petrikov V.D. Wise Synthesis and characterization of PdSe quantum dots in phosphate glasses // *Appl. Phys. Letters.* – 1997. – V. 71. – № 23. – P. 3406–3408.
6. Andreev A.O., Lipovskii A.A., Kolobkova E.V. Optical absorption in PbSe spherical QD embedded in glass matrices // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – № 2. – P. 750–757.
7. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Oktovets A., Petrikov V.D., Wise F. Formation of narrowly distributed PbS quantum dots in phosphate glass // *J. of Phys. E.* – 2000. – V. 5. – № 3. – P. 157–160.
8. Липовский А.А., Петриков В.Д., Колобкова Е.В. Фторфосфатные стекла, содержащие квантовые точки PbSe // *Физика и химия стекла.* – 2002. – Т. 28. – № 4. – С. 327–332.
9. Silver R.S., Morais P.S., Alcalde A.M., Monte A.F.G., Qu F., Dantas N.O. Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 3522–3524.
10. Dantas N.O., Qu F., Monte A.F.G., Silver R.S., Morais P.S. Optical properties of IV-VI quantum dots embedded in glass: Size effects // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 3525–3528.
11. Xu Kai, Heo J. Lead sulfide quantum dots in glasses controlled by silver diffusion // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2012. – V. 358. – № 5. – P. 921–924.
12. Xu Kai, Li C., Dai S., Shen X., Wang X., Heo J. Influence of silver on formation PbS quantum dots glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – № 11–13. – P. 2428–2430.

- Колобкова Елена Вячеславовна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, kolobok106@rambler.ru
- Никоноров Николай Валентинович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonogov@oi.ifmo.ru
- Асеев Владимир Анатольевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru