18

Фотолюминесценция квантовых точек PbS в матрице неорганического стекла при возбуждении светодиодами: спектры и квантовый выход

© А.В. Аладов [1], А.Л. Закгейм [1], А.Е. Иванов [1], А.А. Онущенко [2], А.Е. Черняков [1], М.З. Шварц [3]

[1] НТЦ микроэлектроники РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] АО „Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,
Санкт-Петербург, Россия
[3] ФТИ имени А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: a-e-ivano-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.
В окончательной редакции 10.09.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Исследованы люминесцентные свойства квантовых точек сульфида свинца, выращенных в матрице многокомпонентного силикатного стекла, для оценки потенциала таких наноструктурированных материалов для создания широкополосных излучателей ближнего инфракрасного диапазона. В спектре излучения исследованного образца наблюдается интенсивная полоса фотолюминесценции с максимумом на длине волны $\lambda = 1170\,\text{nm}$ и шириной на уровне половины высоты $\Delta\lambda_{0.5} = 170\,\text{nm}$. Квантовый выход фотолюминесценции при возбуждении в синей области спектра составил не менее 20%, что можно рассматривать как достаточный для конкурентоспособных источников ближнего ИК излучения.

Ключевые слова: PbS, квантовые точки, стеклянная матрица, фотолюминесценция, квантовый выход.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61948.7931-25

Введение

Современные оптоэлектронные приборы: светодиоды (СД), лазерные диоды (ЛД), солнечные элементы и др. базируются на наноматериалах различной размерности (квантовые ямы, проволоки, точки), получаемых различными методами синтеза [1]. Среди них особый интерес представляют стекла и коллоидные растворы с квантовыми точками (КТ) на основе бинарных полупроводников PbS, ZnSe, CdSe и др., в совокупности перекрывающие по спектральным характеристикам видимый и ближний ИК диапазоны. Для последнего особый интерес представляют КТ PbS в стекле, которые могут давать интенсивную фотолюминесценцию, спектрально-перестраиваемую в диапазоне длин волн $1-2\,\mu\text{m}$ в зависимости от размера КТ, при возбуждении в видимой области спектра высокоэффективными СД [2]. Очевидно, что критическим параметром для создания таких гибридных излучателей, включающих СД накачки и конвертор излучения на основе стекла с КТ PbS, является квантовый выход фотолюминесценции (КВФ) КТ в стеклянной матрице, оценка которого и являлась задачей настоящей работы.

Экспериментальное определение КВФ осложнено необходимостью раздельного измерения полной мощности поглощенного КТ возбуждающего света и полной мощности фотолюминесценции КТ, лежащих в различных спектральных диапазонах (видимый и ИК), с последующим пересчетом в число квантов с учётом формы спектров. По этой причине большей частью предпочитают применять эталоны КВФ и проводить относительные измерения фотолюминесценции исследуемого вещества и эталона при одном и том же возбуждении, и, зная соответствующее значение квантового выхода для стандарта, определяют величину КВФ исследуемого соединения [3].

Целью работы, результаты которой изложены в настоящей статье, являлось измерение абсолютного значения КВФ в стеклянном образце с КТ PbS при возбуждении фотолюминесценции полупроводниковым излучателем на длине волны $\lambda = 460\,\text{nm}$ с использованием интегрирующей сферы.

Материалы и методы

Образцы стекол с КТ PbS изготавливались с использованием традиционной методики выращивания частиц кристаллической фазы в объеме стеклообразной матрицы в процессе диффузионного фазового распада пересыщенных твердых растворов [4]. Состав и процедура синтеза натриево-силикатных стекол с добавками оксида свинца и серы и температурно-временные режимы выделения кристаллических частиц сульфида свинца в объеме стеклообразной матрицы описаны в [5,6]. В этих же работах детально обсуждаются данные структурной характеризации термообработанных образцов методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Бы-

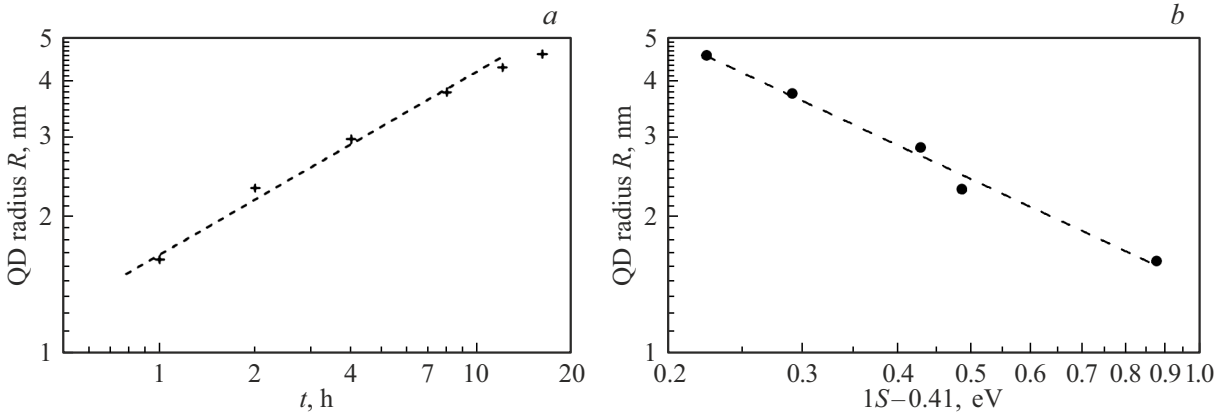

Рис. 1. *a* Кинетика роста КТ PbS в натриево-силикатном стекле. По оси *X* отложено время вторичной термообработки образцов при $T = 550°$C; (*b*) калибровочный график для оценки радиуса выращенных КТ по положению максимума полосы поглощения. Радиус КТ в исследованном образце 1.7 nm.

ло показано, что использование двухстадийных термообработок позволяет варьировать как объемную долю выделяемой фазы, так и средний размер выращиваемых частиц, реализуя при определенных условиях малые значения дисперсии по размерам.

Образец, исследованный в настоящей работе, приготавливался на начальной стадии процесса фазового распада, когда размер растущих частиц увеличивается пропорционально квадратному корню из времени термообработки (показано пунктирной прямой на рис. 1, *a*). Кинетика роста частиц для выбранного режима термообработки адаптирована из работы [5].

Средний размер выращенных КТ оценивался по положению максимума экситонной линии поглощения 1*S* с использованием калибровочной кривой (рис. 1, *b*) $R = f(D)$, где $Delta = E_{1S} - E_g$ — сдвиг края поглощения КТ относительно края фундаментального поглощения массивных кристаллов PbS: 0.41 eV (3 μm) [7]. Калибровочный график получен по данным спектров поглощения, измеренных для этой же серии образцов с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 3600.

Измерения спектров поглощения КТ PbS в стекле в диапазоне 400−1100 nm проводились в установке OL770 LED Test and Measurement System (Optronic Lab, США), позволяющей получить спектральную зависимость коэффициента поглощения и полную (абсолютную) поглощенную мощность возбуждения от СД [8].

Измерения эффективности фотолюминесценции (down conversion) (рис. 2) проводилось в интегрирующей сфере UPB-150-ART (Gigahertz-Optik, Германия). Исследуемый образец размерами $12 \times 12 \times 2.15$ mm помещался в центр интегрирующей сферы перпендикулярно потоку коллимированного СД- или ЛД-излучения с длиной волны $\lambda = 460$ nm, вводимого через входное окно, соответствующее 0° по градуировке сферы. Расходимость обеспечивала прохождение луча к выходному (противоположному, 180-градусному) окну сферы, на которое устанавливался термоэлектрический

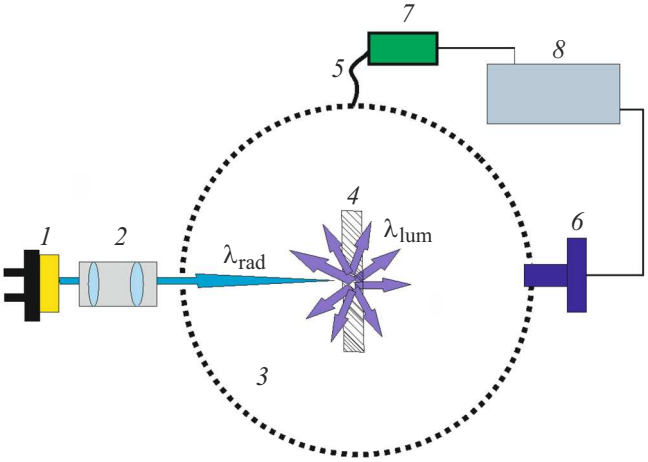

Рис. 2. Схема эксперимента по измерению КВФ: *1* — ЛД, *2* — коллиматор, *3* — интегрирующая сфера UPB-150-ART, *4* — исследуемый образец, *5* — оптоволокно, *6* — измеритель мощности XLP12-3S, *7* — UV-VIS-фотодетектор, *8* — спектрорадиометр CAS-140.

измеритель мощности XLP12-3S (Gentec Electro-Optics Inc.). К выходному окну, соответствующему 90° сферы, по оптоволоконному кабелю подключался спектрорадиометр CAS-140 (Instrument systems, Германия) с оптически независимыми модулями UV-VIS (250−820 nm) и IR (780−1650 nm). Спектрорадиометр обеспечивал регистрацию спектра излучения и мощности в относительных единицах. Важным преимуществом такого спектрорадиометра при решении обсуждаемой экспериментальной задачи являлась оптическая независимость UV-VIS- и IR-модулей при регистрации параметров исходного (460 nm) излучения и фотолюминесценции, инициируемой в образце. Это позволило оценивать уровень фотолюминесценции без влияния фонового излучения, возникающего в интегрирующей сфере при рассеянии и отражении образцом возбуждающего луча.

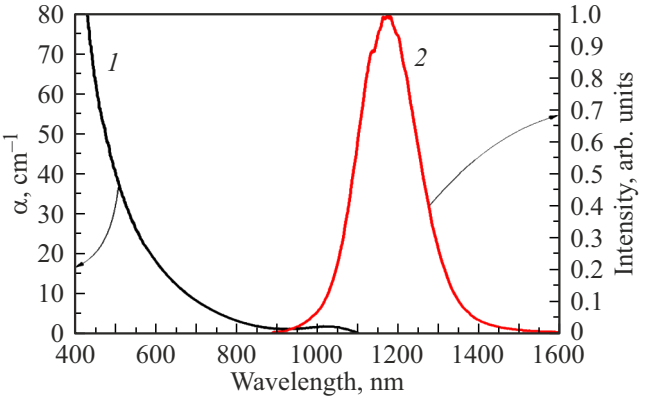

Рис. 3. Спектры поглощения (*1*) и фотолюминесценции (*2*) КТ PbS.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 показаны спектры поглощения и фотолюминесценции КТ PbS в стекле. Спектр поглощения имеет максимум первой полосы поглощения на $\lambda = 1040\,\text{nm}$, а далее коэффициент поглощения монотонно возрастает при смещении в сторону коротких длин волн, достигая значений $\alpha \sim 60\,\text{cm}^{-1}$ при 400–500 nm. Спектр фотолюминесценции имеет максимум на длине волны $\lambda_{\max} = 1170\,\text{nm}$ и ширину на половине максимума $\Delta\lambda_{0.5} \approx 170\,\text{nm}$.

Расчет КВФ η производился на основе измерений поглощенной мощности ϕ_{abs} и мощности фотолюминесценции ϕ_{lum} и вычисления количества квантов исходя из их средней энергии по спектру $h\bar{\nu}$.

Число квантов в элементарном интервале $d\lambda$ спектра $\phi_{e,\lambda}$ равно

$$n = \frac{\phi_{e,\lambda}}{h\nu} = \frac{\phi_{e,\lambda}\lambda}{hc}. \quad (1)$$

Полное количество квантов в спектре

$$N = \int \frac{\lambda}{hc}\phi_{e,\lambda}d\lambda. \quad (2)$$

И тогда средняя энергия квантов

$$h\nu = \phi_e \int (\lambda\phi_{e\lambda}/hc)d\lambda, \quad (3)$$

где ϕ_e — полная мощность по спектру.

Таким образом, число квантов в потоках поглощенного излучения и фотолюминесценции

$$N_{\text{abs}} = \frac{\phi_{\text{abs}}}{h\bar{\nu}_{\text{abs}}}, \qquad N_{\text{lum}} = \frac{\phi_{\text{lum}}}{h\bar{\nu}_{\text{lum}}}, \quad (4)$$

а квантовый выход фотолюминесценции

$$\eta = \frac{N_{\text{lum}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{\phi_{\text{lum}}/h\bar{\nu}_{\text{lum}}}{\phi_{\text{abs}}/h\bar{\nu}_{\text{abs}}}. \quad (5)$$

ϕ_{abs} при достаточной большом поглощении среды ($\alpha \sim 60\,\text{cm}^{-1}$) равна мощности ЛД-возбуждения P_{out}.

В эксперименте число поглощенных квантов света возбуждения от ЛД с $\lambda = 460\,\text{nm}$ составило $N_{\text{abs}} = 2.73 \cdot 10^{17}$, число квантов фотолюминесценции $N_{\text{lum}} = 5.37 \cdot 10^{16}$. Полученную величину КВФ $\eta \approx 20\%$ следует считать приемлемой для практического применения с перспективой увеличения при совершенствовании технологии КТ PbS в стеклах. Отметим, что полученное значение может быть и слегка заниженным с учетом того, что не все излучение фотолюминесценции покидает образец.

Таким образом, путем интеграции стеклянного образца, содержащего КТ PbS, со светодиодным или лазерным полупроводниковым излучателем может быть получен эффективный источник излучения ближнего ИК диапазона. При этом максимум длины волны излучения может управляться за счет изменения размера КТ в процессе их синтеза в стеклянной матрице.

Благодарности

Исследования выполнены в ЦКП „Элементная база радиофотоники и наноэлектроники: технология, диагностика, метрология“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.L. Efros, L.E. Brus. ACS Nano, **15** (4), 6192 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c01399
[2] N. Han, C. Liu, J. Zhang, X. Zhao, J. Heo, Y. Jiang. J. Non-Crystalline Solids, **391**, 39 (2014). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.009
[3] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger. Nature Protocols, **8**, 1535 (2013). DOI: 10.1038/nprot.2013.08
[4] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. Физика и химия стекла, **7** (4), 397 (1981). https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45284292
[5] I.P. Alekseeva, O.V. Atonen, V.V. Golubkov, A.A. Onushchenko, E.L. Raaben. Glass Physics and Chemistry, **33** (1), 1 (2007). DOI: 10.1134/S1087659607010014
[6] I.P. Alekseeva, O.V. Atonen, V.V. Golubkov, A.A. Onushchenko. Glass Physics and Chemistry, **33** (6), 527 (2007). DOI: 10.1134/s1087659607060016
[7] A.N. Poddubny, V.M. Litvyak, M.O. Nestoklon, R.V. Cherbunin, V.V. Golubkov, P.A. Onushchenko, A.N. Babkina, A.A. Onushchenko, S.V. Goupalov. J. Phys. Chem. C, **121**, 27766 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10778
[8] А.Л. Закгейм, А.Е. Черняков. Светотехника, **4**, 51 (2013). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_21117228_89142434.pdf