

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdTe/SiO₂ ПРИ КОМНАТНОЙ И КРИОГЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Д.С. Дайбаге

daibage@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
ФИАН, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Исследованы люминесцентные, кинетические и колориметрические свойства коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdTe, покрытых оболочкой из SiO₂, при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В спектре фотолюминесценции обнаружены как экситонные переходы, так и переходы с участием ловушечных уровней. При нагреве от криогенных температур установлено, что полосы люминесценции смещаются в красную область, происходит их уширение и температурное тушение. Полоса, обусловленная фотолюминесценцией дефектов, тушится практически полностью. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны исследуемых квантовых точек обусловлена изменением положения края зоны проводимости относительно края валентной зоны, вследствие теплового расширения решетки и взаимодействия с фононами. Предположено, что уширение спектров люминесценции при изменении температуры может возникать в результате как уширения за счет экситон-фононного взаимодействия, так и наличия вклада со стороны структурных дефектов на границе раздела CdTe и SiO₂. Вероятным механизмом уменьшения интегральной интенсивности люминесценции с ростом температуры предполагается диссоциация экситонов и/или термически активированный захват носителей заряда центрами безызлучательной рекомбинации. В процессе непрерывного лазерного облучения при температуре жидкого азота интегральная интенсивность фотолюминесценции не изменяется. Количественный анализ кривых затухания показывает ускорение излучательной релаксации возбуж-

Ключевые слова

Люминесценция, квантовые точки, ловушки, низкие температуры, колориметрия, кривые затухания

денных состояний с увеличением температуры, что также подтверждает предположение о наличии термически активированного захвата носителей заряда. Продемонстрировано улучшение колориметрических характеристик фотolumинесценции квантовых точек CdTe/SiO₂ при повышении температуры

Поступила 01.03.2024

Принята 16.05.2024

© Автор(ы), 2025

Введение. Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы [1–3], в частности квантовые точки (КТ) [4–6], являются перспективными материалами для светоизлучающих диодов [7, 8], оптических переключателей [9] и солнечных элементов [10] вследствие возможности управления их оптическими свойствами за счет квантово-размерного эффекта [11]. Однако остается открытым вопрос о фотостабильности оптических свойств КТ при воздействии на них различных внешних факторов. Например, наличие внешнего электрического поля может вызывать тушение или усиление интенсивности фотolumинесценции (ФЛ) в случае экситонных полос [12–14] и полос, обусловленных ловушечными состояниями (рекомбинационных полос) [15, 16]. Еще одним фактором, оказывающим влияние на люминесцентные свойства КТ, является температура. Изменение температуры приводит к трансформации спектров ФЛ [17–19], что в свою очередь может вызвать изменение колориметрических свойств КТ. Изменение температуры также отражается и на динамике релаксации возбужденных состояний [17–19]. Нанесение на поверхность сферических нанокристаллов полупроводниковой оболочки, ширина запрещенной зоны которой больше ширины запрещенной зоны материала КТ, позволяет достичь большей фотостабильности и увеличить квантовый выход ФЛ [20, 21]. Однако не всегда удается полностью нивелировать негативные эффекты в КТ при нанесении оболочки [22, 23].

Цель работы — исследовать люминесцентные, кинетические и колориметрические свойства КТ CdTe, покрытых оболочкой из SiO₂, при комнатной и криогенной температуре.

Методика эксперимента. Исследуемые нанокристаллы CdTe/SiO₂ синтезированы следующим образом. Раствор прекурсора кадмия, состоящий из растворенных в воде 1 ммоль бромида кадмия и 2,7 ммоль 3-меркаптопропионовой кислоты, смешивали при комнатной температуре с раствором прекурсора теллура, содержащим растворенные в воде 0,25 ммоль оксида теллура и борогидрида натрия. Полученные КТ с использованием ацетона осаждали и центрифугировали для удаления непрореагировавших

реагентов, а затем повторно растворяли в воде. Процесс образования оболочки из диоксида кремния осуществляли замещением 3-меркаптопропионовой кислоты с использованием 1 ммоль 3-меркаптопропилтриметоксисилана.

Морфология синтезированных коллоидных КТ CdTe/SiO₂ изучена на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония).

При измерении спектров ФЛ возбуждение нанокристаллов осуществляли с использованием лазера LDH-C 400 (PicoQuant, Германия) мощностью 5 мВт, излучающего на длине волны 405 нм. В качестве приемника излучения использован спектрометр Maya Pro 2000 (Ocean Optics, США) с ПЗС-матрицей, регистрирующий излучение в диапазоне длин волн 200...1100 нм и обладающий спектральным разрешением около 1 нм. Для изучения ФЛ КТ CdSe/SiO₂ при температуре жидкого азота применен криостат, откачанный до давления 10⁻⁶ мбар с использованием турбомолекулярного насоса HiCube 80 Eco (Pfeiffer Vacuum, Германия).

Кривые затухания ФЛ при комнатной и криогенной температуре получены методом время-коррелированного счета одиночных фотонов с использованием импульсного лазера LDH-C 400, подключенного к внешнему генератору частоты. Частота следования импульсов лазера 1 МГц. Люминесценцию образца регистрировали фотоэлектронным умножителем PMA-C 192-N-M (PicoQuant, Германия), работавшим в режиме счета одиночных фотонов. Фотоэлектронный умножитель подключен к компьютеру с платой счета одиночных фотонов TimeHarp 100 (PicoQuant, Германия).

Результаты и их обсуждение. Изображение синтезированных полупроводниковых нанокристаллов CdTe/SiO₂, полученное на ПЭМ, представлено на рис. 1, а, распределение наночастиц по размерам — на рис. 1, б. Результаты анализа гистограммы показывают, что среднее значение размера КТ CdTe с учетом оболочки SiO₂ составляет 2,02 нм.

В спектре ФЛ коллоидных КТ CdTe/SiO₂ при комнатной температуре T_R (рис. 2, кривая красного цвета) наблюдается экситонный максимум в зеленой области оптического диапазона, который приходится на длину волны 520 нм, ширина полосы на полувысоте составляет 54 нм. В красной области спектра ФЛ наблюдается незначительное уширение, которое связано со слабой люминесценцией дефектных состояний. Однако в некоторых работах подобное уширение спектров ФЛ объясняется процессами с участием фононов [14]. В рассматриваемом случае подобные процессы

вряд ли имеют место, поскольку при понижении температуры до температуры жидкого азота T_{LN} наблюдается значительный рост интенсивности длинноволнового пика (573 нм) в спектре ФЛ КТ (см. рис. 2, кривая синего цвета). Такое поведение возможно, если незначительное уширение, которое наблюдается в красной области спектра при комнатной температуре, обусловлено слабой люминесценцией дефектных состояний.

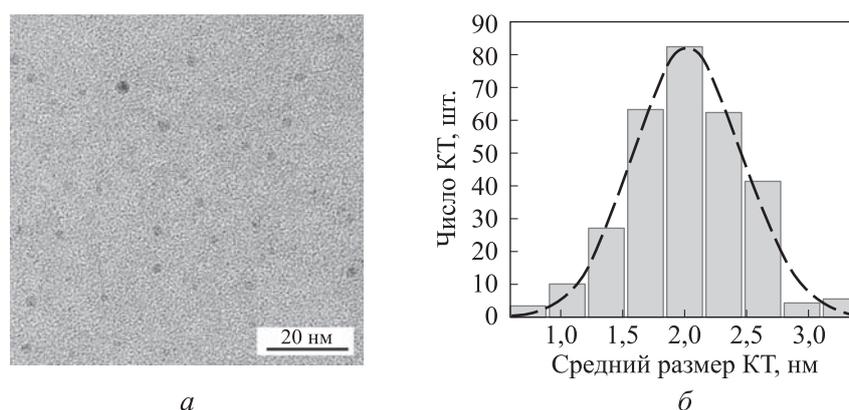


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и распределение КТ по размерам (б) (штриховая линия соответствует нормальному распределению)

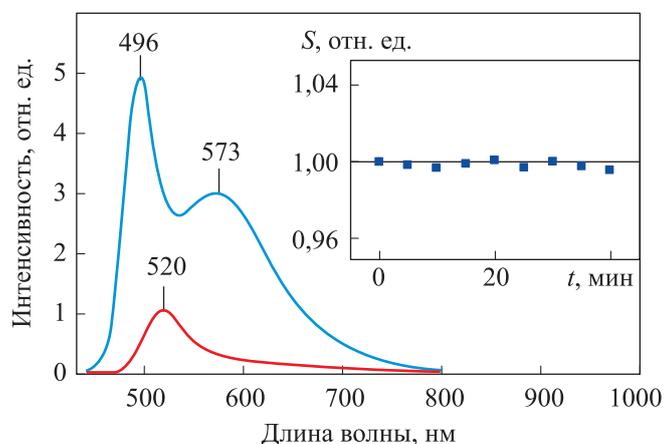


Рис. 2. Спектры ФЛ КТ CdTe/SiO₂ при комнатной температуре (—) и температуре жидкого азота (—) (на вставке показана зависимость ИИ ФЛ от времени)

При повышении температуры ($T_{LN} \rightarrow T_R$) в спектре ФЛ КТ CdTe/SiO₂ происходят некоторые изменения. Во-первых, экситонный максимум (496 нм) смещается в длинноволновую область спектра примерно на 24 нм.

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны исследуемых КТ обусловлена изменением положения зоны проводимости относительно валентной зоны вследствие теплового расширения решетки и электрон-фононного взаимодействия [24–26]. Полоса, обусловленная люминесценцией дефектов, также смещается в длинноволновую область спектра примерно на 12 нм (смещение определяли по сдвигу аппроксимирующей гауссовой функции в координатах интенсивность–энергия). Во-вторых, происходит уширение экситонной полосы на 12 нм и рекомбинационной полосы примерно на 41 нм. Такие уширения могут возникать в результате однородного уширения за счет диссоциации экситонов при взаимодействии с фононами (в этот процесс могут вносить вклад как акустические, так и оптические фононы) и структурных дефектов на границе раздела CdTe и SiO₂ [18, 19, 24, 27]. В-третьих, при повышении температуры происходит уменьшение интегральной интенсивности (ИИ) S ФЛ исследуемых коллоидных КТ CdTe/SiO₂ примерно на 85 %. Наиболее вероятный механизм уменьшения ИИ ФЛ с увеличением температуры — диссоциация экситонов и/или термически активированный захват носителей заряда центрами безызлучательной рекомбинации [18, 19, 24, 27]. Наличие длинноволнового пика в спектре ФЛ КТ при температуре жидкого азота связано с тем, что при низкой температуре дефектные уровни являются центрами излучательной рекомбинации [18].

Для исследования фотостабильности коллоидных КТ CdTe/SiO₂ выполнен специальный эксперимент, который заключался в регистрации спектров ФЛ при непрерывном лазерном облучении в течение 40 мин при температуре жидкого азота. Несмотря на ожидаемую фотодеградацию интенсивности ФЛ [28, 29], установлено, что за время эксперимента при температуре жидкого азота ИИ ФЛ КТ не изменилась (см. рис. 2, вставка). Похожее замедление/отсутствие фотодеградации при низких значениях температуры описано в [30, 31]. Отсутствие фотодеградации при температуре жидкого азота можно объяснить тем, что при этой температуре дефектные уровни являются центрами излучательной рекомбинации, число которых со временем не изменяется, а процесс образования дополнительных центров безызлучательной рекомбинации затруднен.

Кривые затухания ФЛ КТ CdTe/SiO₂ приведены на рис. 3. Кривая 1 характеризует затухание экситонной ФЛ КТ при комнатной температуре, кривая 2 — экситонной ФЛ КТ при температуре жидкого азота, кривая 3 — ФЛ КТ с участием ловушек. Кривые затухания имеют неэкспоненциальный вид. Для сравнения нормированного числа фотонов, регистрируемых

при исследовании экситонной ФЛ при комнатной температуре, с аналогичным значением для экситонной ФЛ при температуре жидкого азота и ФЛ с участием ловушек вычислены интегралы N от кривых затухания $I(t)$

$$\text{ФЛ КТ CdTe/SiO}_2 \text{ по времени } t: N = \int_0^{500} I(t) dt.$$

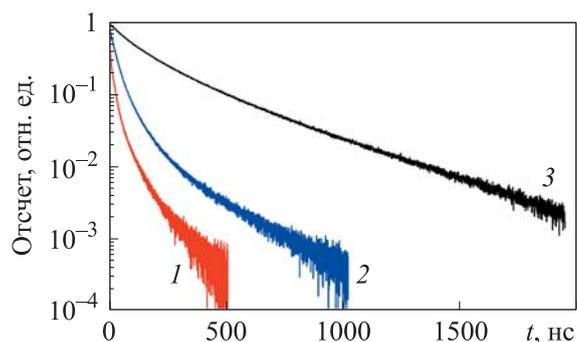


Рис. 3. Кривые затухания ФЛ КТ (кривая 1 измерена в максимуме экситонной ФЛ 520 нм при T_R , кривая 2 — в максимуме экситонной ФЛ 496 нм при T_{LN} , кривая 3 — в максимуме рекомбинационной ФЛ 573 нм при T_{LN})

Расчет интегралов N_1 , N_2 и N_3 от кривых затухания $I_1(t)$, $I_2(t)$ и $I_3(t)$ ФЛ, соответствующих кинетическим кривым 1, 2 и 3, проведен в пределах 0...500 нс. Отношение $N_2/N_1 = 3,03$ ($N_1 = 11,73$, $N_2 = 35,50$), отношение $N_3/N_2 = 4,64$ ($N_3 = 164,82$).

С увеличением температуры нормированное число фотонов, регистрируемых при исследовании экситонной ФЛ, уменьшается, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в [32–34]. Подобное поведение кривых затухания может быть связано с возникновением процесса термически активированного захвата носителей заряда при повышении температуры [33]. Нормированное число фотонов, регистрируемых для ФЛ с участием ловушек (кривая 2, см. рис. 3), в 4,64 раза превышает аналогичное значение для экситонной ФЛ при температуре жидкого азота (кривая 3, см. рис. 3). Такая закономерность кинетических кривых характерна для дефектных уровней КТ [35] и наночастиц другой морфологии [36], поскольку затухание рекомбинационной люминесценции дефектов всегда медленнее, чем затухание экситонной люминесценции.

С использованием зарегистрированных спектров ФЛ рассчитаны колориметрические характеристики (цветовые координаты, чистота цвета, коррелированная цветовая температура и доминирующая длина волны)

КТ CdTe/SiO₂ при комнатной температуре и температуре жидкого азота [36, 37].

Хроматическая диаграмма в пространстве CIE 1931 представлена на рис. 4. Рассчитанные значения колориметрических характеристик приведены в таблице.

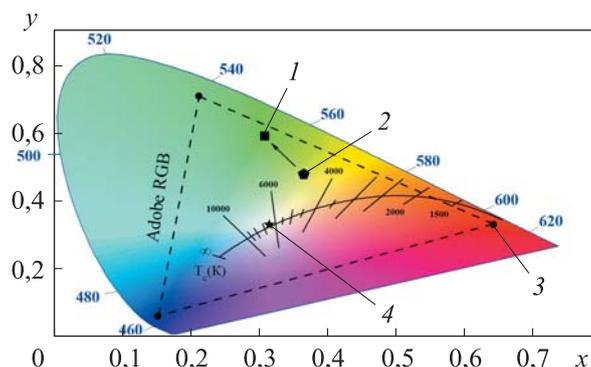


Рис. 4. Хроматическая диаграмма:

- 1 — ФЛ КТ при T_R ; 2 — ФЛ КТ при T_{LN} ; 3 — вершины цветового пространства Adobe RGB; 4 — источник белого света D65; штриховые линии — границы пространства Adobe RGB; сплошная линия — кривая Планка; стрелкой показан процесс увеличения температуры от T_{LN} до T_R ; T_c [K] — коррелированная цветовая температура

Значения колориметрических характеристик ФЛ КТ CdTe/SiO₂

| Температура | Цветовые координаты | | Доминирующая длина волны, нм | Чистота цвета, % | Цветовая температура, К |
|-------------|---------------------|------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | x | y | | | |
| T_{LN} | 0,36 | 0,48 | 564 | 56 | 4829 |
| T_R | 0,31 | 0,59 | 551 | 73 | 5961 |

При возрастании температуры цветовые координаты смещаются к краю хроматической диаграммы, что соответствует увеличению чистоты цвета с 56 до 73 %. Это объясняется температурным тушением длинноволнового пика в спектре ФЛ, обусловленного ловушечными состояниями. Цвет излучения изменяется с салатового (564 нм) на зеленый (551 нм).

Заключение. Исследованы основные закономерности поведения люминесцентных, кинетических и колориметрических свойств коллоидных КТ CdTe/SiO₂ при комнатной и криогенной температуре. Установлено, что при повышении температуры происходит трансформация спектра ФЛ КТ CdTe/SiO₂, а именно наблюдается красное смещение экситонной (на 24 нм)

и рекомбинационной (на 12 нм) полос ФЛ, их уширение на 12 и 41 нм соответственно, а также температурное тушение примерно на 85 %. Вследствие температурного тушения рекомбинационной полосы чистота цвета ФЛ исследуемых КТ увеличилась с 56 до 73 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Васильев Р.Б., Соколикова М.С., Витухновский А.Г. и др. Оптика свернутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe. *Квантовая электроника*, 2015, т. 45, № 9, с. 853–857. EDN: UXUWTZ
- [2] Дайбаге Д.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В. и др. Люминесцентные и колориметрические свойства ультратонких наносвитков селенида кадмия. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2023, т. 50, № 11, с. 83–91.
- [3] Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., et al. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Opt. Mater. Express*, 2021, vol. 11., iss. 1, pp. 89–104. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
- [4] Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., et al. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence. *J. Lumin.*, 2022, vol. 248, art. 118874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
- [5] Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С. и др. Спектральные и кинетические свойства квантовых точек сульфида серебра во внешнем электрическом поле. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2022, т. 22, № 6, с. 1098–1103. DOI: <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
- [6] Swami O.P., Kumar V., Suthar B., et al. A theoretical study of light soliton produced by semiconductor quantum dot waveguides and propagation in optical fibers. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 89–102. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-89-102>
- [7] Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2014, т. 100, № 1-2, с. 94–98. EDN: SMYIUH
- [8] Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., et al. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic-inorganic light emitting diode. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, vol. 619, pp. 185–188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002>
- [9] Little B.E., Foresi J.S., Steinmeyer G., et al. Ultra-compact Si-SiO₂ microring resonator optical channel dropping filters. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1998, vol. 10, iss. 4, pp. 549–551. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.662590>
- [10] Zhou Y., Li Y., Zhong H., et al. Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 16, art. 4041. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/16/008>

- [11] Yu W.W., Qu L., Guo W., et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, iss. 14, pp. 2854–2860. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm034081k>
- [12] Wang Z., Huang Z., Liu G., et al. *In-situ* and reversible enhancement of photoluminescence from CsPbBr₃ nanoplatelets by electrical bias. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, vol. 9, iss. 15, art. 2100346. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.202100346>
- [13] Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., et al. Emission behaviour of CdTe/SiO₂ core/shell quantum dots in external electric field. *Opt. Mater.*, 2024, vol. 150, art. 115297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115297>
- [14] Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., et al. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, 2017, vol. 186, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.041>
- [15] Malashin I.P., Daibagya D.S., Tynchenko V.S., et al. ML-based forecasting of temporal dynamics in luminescence spectra of Ag₂S colloidal quantum dots. *IEEE Access*, 2024, vol. 12, pp. 53320–53334. DOI: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3387024>
- [16] Дайбаре Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С. и др. Влияние электрического поля на рекомбинационную люминесценцию коллоидных квантовых точек сульфида серебра. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 3 (108), с. 100–117. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>
- [17] Watanabe T., Takahashi K., Shimura K., et al. Influence of carrier localization at the core/shell interface on the temperature dependence of the Stokes shift and the photoluminescence decay time in CdTe/CdS type-II quantum dots. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 96, no. 3, art. 035305. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035305>
- [18] Kushavah D., Mohapatra P.K., Ghosh P., et al. Photoluminescence characteristics of CdSe quantum dots: role of exciton–phonon coupling and defect/trap states. *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, no. 7, art. 075007. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7a4f>
- [19] Murphy G.P., Zhang X., Bradley A.L. Temperature-dependent luminescent decay properties of CdTe quantum dot monolayers: impact of concentration on carrier trapping. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, iss. 46, pp. 26490–26497. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04734>
- [20] Shim H.S., Ko M., Nam S., et al. InP/ZnSeS/ZnS quantum dots with high quantum yield and color purity for display devices. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, vol. 6, iss. 2, pp. 1285–1294. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04936>
- [21] Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., et al. (CdSe)ZnS core–shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, iss. 46, pp. 9463–9475. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
- [22] Rowland C.E., Schaller R.D. Exciton fate in semiconductor nanocrystals at elevated temperatures: hole trapping outcompetes exciton deactivation. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, iss. 33, pp. 17337–17343. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp405616u>

- [23] Van Sark W.G., Frederix P.L., Van den Heuvel D.J., et al. Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, iss. 35, pp. 8281–8284. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp012018h>
- [24] Chia C.H., Yuan C.T., Ku J.T., et al. Temperature dependence of excitonic emission in cubic CdSe thin film. *J. Lumin.*, 2008, vol. 128, iss. 1, pp. 123–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.06.003>
- [25] Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., et al. Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, iss. 6, pp. 3151–3157. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl301071n>
- [26] Chon B., Bang J., Park J., et al. Unique temperature dependence and blinking behavior of CdTe/CdSe (core/shell) type-II quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, iss. 2, pp. 436–442. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp109229u>
- [27] Valerini D., Creti A., Lomascolo M., et al. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, iss. 23, art. 235409. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235409>
- [28] An R., Zhang F., Zou X., et al. Photostability and photodegradation processes in colloidal CsPbI₃ perovskite quantum dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, iss. 45, pp. 39222–39227. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14480>
- [29] Carrillo-Carrión C., Cárdenas S., Simonet B.M., et al. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. *Chem. Commun.*, 2009, vol. 35, pp. 5214–5226. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904381K>
- [30] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2019, vol. 207, pp. 626–632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>
- [31] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Opt. Quant. Electron.*, 2020, vol. 52, no. 4, art. 198. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
- [32] Kalytchuk S., Zhovtiuk O., Kershaw S.V., et al. Temperature-dependent exciton and trap-related photoluminescence of CdTe quantum dots embedded in a NaCl matrix: implication in thermometry. *Small*, 2016, vol. 12, iss. 4, pp. 466–476. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201501984>
- [33] de Mello Donegá C., Bode M., Meijerink A. Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, iss. 8, art. 085320. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085320>
- [34] Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 90, iss. 25, art. 257404. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257404>
- [35] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2020, vol. 227, art. 117526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>

[36] Дайбаге Д.С. Спектральные и кинетические характеристики свернутых в виде свитков ультратонких нанопластин селенида кадмия. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2023, т. 23, № 5, с. 920–926. DOI: <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-920-926>

[37] McCamy C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.*, 1992, vol. 17, iss. 2, pp. 142–144. DOI: <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>

Дайбаге Даниил Саюзович — ассистент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1); младший научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАН (Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 53).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Дайбаге Д.С. Люминесцентные и кинетические свойства квантовых точек CdTe/SiO₂ при комнатной и криогенной температуре. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2025, № 2 (119), с. 20–34. EDN: IARFDK

LUMINESCENCE AND KINETIC PROPERTIES OF CdTe/SiO₂ QUANTUM DOTS AT ROOM AND CRYOGENIC TEMPERATURES

D.S. Daibagya

daibage@bmstu.ru

**BMSTU, Moscow, Russian Federation
LPI, Moscow, Russian Federation**

Abstract

The article investigates luminescence, kinetic, and colorimetric properties of colloidal semiconductor CdTe quantum dots coated with a SiO₂ shell at room and cryogenic temperatures. The photoluminescence spectrum reveals both excitonic transitions and transitions involving traps. When heated from cryogenic temperatures, it has been established that the luminescence bands shift to the red region and broaden, and temperature quenching occurs as well. In this case, the band associated with the trap-state luminescence is quenched almost completely. The temperature dependence of the bandgap of the quantum dots under study is due to a change in the position of the conduction band edge relative to the valence band edge, due to both thermal expansion of the lattice and interaction with phonons. It is assumed that broadening of the luminescence spec-

Keywords

Luminescence, quantum dots, traps, low temperatures, colorimetry, decay curves

tra with temperature may arise due to both exciton-phonon interaction and the presence of a contribution from structural defects at the CdTe/SiO₂ interface. The probable mechanism for the decrease in the integrated luminescence intensity with increasing temperature is assumed to be exciton dissociation and/or thermally activated charge carrier trapping by non-radiative recombination centers. It has been established that during continuous laser irradiation at liquid nitrogen temperature, the integrated photoluminescence intensity does not change in time. Quantitative analysis of the decay curves shows an acceleration of radiative relaxation of excited states with increasing temperature, which also confirms the assumption on the presence of thermally activated charge carrier trapping. An improvement in the colorimetric characteristics of photoluminescence of CdTe/SiO₂ quantum dots with increasing temperature is demonstrated

Received 01.03.2024

Accepted 16.05.2024

© Author(s), 2025

REFERENCES

- [1] Vasiliev R.B., Sokolikova M.S., Vitukhnovskii A.G., et al. Optics of colloidal quantum-confined CdSe nanoscrolls. *Quantum Electron.*, 2015, vol. 45, no. 9, art. 853. DOI: <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n09ABEH015827>
- [2] Daybage D.S., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., et al. Luminescence and colorimetric properties of ultrathin cadmium selenide nanoscrolls. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2023, vol. 50, no. 11, pp. 510–514. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068335623110118>
- [3] Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., et al. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Opt. Mater. Express*, 2021, vol. 11., iss. 1, pp. 89–104. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
- [4] Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., et al. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence. *J. Lumin.*, 2022, vol. 248, art. 118874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
- [5] Daybage D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S. et al. Spectral and kinetic properties of silver sulfide quantum dots in an external electric field. *Nauchno-tekhnicheskiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics], 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1098–1103 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
- [6] Swami O.P., Kumar V., Suthar B., et al. A theoretical study of light soliton produced by semiconductor quantum dot waveguides and propagation in optical fibers. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 89–102. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-89-102>

- [7] Vashchenko A.A., Vitukhnovskiy A.G., Lebedev V.S., et al. Organic light-emitting diode with an emitter based on a planar layer of CdSe semiconductor nanoplatelets. *JETP Lett.*, 2014, vol. 100, no. 2, pp. 86–90. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364014140124>
- [8] Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., et al. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic-inorganic light emitting diode. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, vol. 619, pp. 185–188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002>
- [9] Little B.E., Foresi J.S., Steinmeyer G., et al. Ultra-compact Si-SiO₂ microring resonator optical channel dropping filters. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1998, vol. 10, iss. 4, pp. 549–551. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.662590>
- [10] Zhou Y., Li Y., Zhong H., et al. Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 16, art. 4041. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/16/008>
- [11] Yu W.W., Qu L., Guo W., et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, iss. 14, pp. 2854–2860. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm034081k>
- [12] Wang Z., Huang Z., Liu G., et al. *In-situ* and reversible enhancement of photoluminescence from CsPbBr₃ nanoplatelets by electrical bias. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, vol. 9, iss. 15, art. 2100346. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.202100346>
- [13] Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., et al. Emission behaviour of CdTe/SiO₂ core/shell quantum dots in external electric field. *Opt. Mater.*, 2024, vol. 150, art. 115297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115297>
- [14] Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., et al. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, 2017, vol. 186, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.041>
- [15] Malashin I.P., Daibagya D.S., Tynchenko V.S., et al. ML-based forecasting of temporal dynamics in luminescence spectra of Ag₂S colloidal quantum dots. *IEEE Access*, 2024, vol. 12, pp. 53320–53334. DOI: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3387024>
- [16] Daybaga D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., et al. Electric field influence on the recombination luminescence of the colloidal silver sulfide quantum dots. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 3 (108), pp. 100–117 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>
- [17] Watanabe T., Takahashi K., Shimura K., et al. Influence of carrier localization at the core/shell interface on the temperature dependence of the Stokes shift and the photoluminescence decay time in CdTe/CdS type-II quantum dots. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 96, no. 3, art. 035305. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035305>
- [18] Kushavah D., Mohapatra P.K., Ghosh P., et al. Photoluminescence characteristics of CdSe quantum dots: role of exciton–phonon coupling and defect/trap states. *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, no. 7, art. 075007. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7a4f>

- [19] Murphy G.P., Zhang X., Bradley A.L. Temperature-dependent luminescent decay properties of CdTe quantum dot monolayers: impact of concentration on carrier trapping. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, iss. 46, pp. 26490–26497. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04734>
- [20] Shim H.S., Ko M., Nam S., et al. InP/ZnSeS/ZnS quantum dots with high quantum yield and color purity for display devices. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, vol. 6, iss. 2, pp. 1285–1294. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04936>
- [21] Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., et al. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, iss. 46, pp. 9463–9475. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
- [22] Rowland C.E., Schaller R.D. Exciton fate in semiconductor nanocrystals at elevated temperatures: hole trapping outcompetes exciton deactivation. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, iss. 33, pp. 17337–17343. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp405616u>
- [23] Van Sark W.G., Frederix P.L., Van den Heuvel D.J., et al. Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, iss. 35, pp. 8281–8284. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp012018h>
- [24] Chia C.H., Yuan C.T., Ku J.T., et al. Temperature dependence of excitonic emission in cubic CdSe thin film. *J. Lumin.*, 2008, vol. 128, iss. 1, pp. 123–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.06.003>
- [25] Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., et al. Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, iss. 6, pp. 3151–3157. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl301071n>
- [26] Chon B., Bang J., Park J., et al. Unique temperature dependence and blinking behavior of CdTe/CdSe (core/shell) type-II quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, iss. 2, pp. 436–442. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp109229u>
- [27] Valerini D., Creti A., Lomascolo M., et al. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe / ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, no. 23, art. 235409. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235409>
- [28] An R., Zhang F., Zou X., et al. Photostability and photodegradation processes in colloidal CsPbI₃ perovskite quantum dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, iss. 45, pp. 39222–39227. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14480>
- [29] Carrillo-Carrión C., Cárdenas S., Simonet B.M., et al. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. *Chem. Commun.*, 2009, vol. 35, pp. 5214–5226. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904381K>
- [30] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2019, vol. 207, pp. 626–632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>

- [31] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Opt. Quant. Electron.*, 2020, vol. 52, no. 4, art. 198. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
- [32] Kalytchuk S., Zhovtiuk O., Kershaw S.V., et al. Temperature-dependent exciton and trap-related photoluminescence of CdTe quantum dots embedded in a NaCl matrix: implication in thermometry. *Small*, 2016, vol. 12, iss. 4, pp. 466–476. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201501984>
- [33] de Mello Donegá C., Bode M., Meijerink A. Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, iss. 8, art. 085320. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085320>
- [34] Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 90, iss. 25, art. 257404. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257404>
- [35] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2020, vol. 227, art. 117526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
- [36] Daybage D.S. Spectral and kinetic characteristics of ultrathin cadmium selenide nanoscrolls. *Nauchno-tekhnicheskiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics], 2023, vol. 23, no. 5, pp. 920–926 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-920-926>
- [37] McCamy C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.*, 1992, vol. 17, iss. 2, pp. 142–144. DOI: <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>

Daibagya D.S. — Assistant Lecturer, Department of Physics, BMSTU (2-ya Bauman-skaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Junior Researcher, Vavilov Luminescence Department, LPI (Leninskiy prospekt 53, Moscow, 119991 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Daibagya D.S. Luminescence and kinetic properties of CdTe/SiO₂ quantum dots at room and cryogenic temperatures. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2025, no. 2 (119), pp. 20–34 (in Russ.). EDN: IARFDK