

熔融二次热处理优化制备近红外钠硼铝硅酸盐 PbSe 量子点荧光玻璃

程 成 黄 吉 徐 军

浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023

摘要 采用高温熔融法, 经过两步退火热处理, 在钠硼铝硅酸盐玻璃基底中成功合成了晶粒尺寸为 3.63~4.33 nm、掺杂体积分数为 2% 的 PbSe 量子点。用高温差热分析仪确定了最佳的热处理温度, 用 X 射线衍射仪和透射电镜分析了玻璃中 PbSe 量子点的结晶、尺寸和粒子分布情况。用分光光度仪和荧光光谱仪, 观测了量子点玻璃的吸收谱和荧光发射谱。结果表明, 第一次热处理时间在 3~5 h 之间, 温度为 500 °C, 玻璃才有荧光辐射, 其辐射峰的半峰全宽为 200 nm, 峰值波长位于 1220~1279 nm。第二次热处理的最佳时间为 10 h, 温度为 540 °C。给出了量子点尺寸关于第一次热处理时间的经验公式。提供的制备 PbSe 量子点玻璃的方法和工艺数据, 将为量子点玻璃拉制成光纤, 制成高增益或宽带宽的新型光纤提供依据。

关键词 材料; PbSe 量子点玻璃; 熔融法两步退火热处理; 吸收谱; 光致发光谱; 光纤材料

中图分类号 TN213

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0516004

Near-Infrared PbSe Quantum Dots-Doped Sodium-Aluminum-Borosilicate Silicate Glass Prepared Optimally by Melting Method of Two-Step Heat Treatment

Cheng Cheng Huang Ji Xu Jun

Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

Abstract PbSe quantum dots (QDs) in the sodium-aluminum-borosilicate silicate glass are successfully prepared by using a melting method of two-step heat treatment. The size of obtained QDs distributes within 3.63~4.33 nm and with the doped volume ratio of 2% in the glass. The optimal heat treatment temperature is determined by using a differential thermal analysis. The crystallization, particle size and distribution of the QDs in the glass are observed by X-ray diffractometer and transmission electron microscopy. The absorption and photoluminescence (PL) spectra of the QDs are also measured by ultraviolet (UV)-visible-near infrared (NIR) spectrophotometer and fluorescence spectrometer, respectively. There is evidence to show that only when the first heat-treatment time is between 3~5 h and the temperature is 500 °C, the glass has PL emission, ranging in 1220~1279 nm and with full width at half maximum (FWHM) of 200 nm. For the second heat treatment, the optimal time and temperature are 10 h and 540 °C, respectively. An empirical formula is given for the PbSe QD size depending on the first heat treatment time. The method of PbSe QD doped glass can help to form QD doped fiber devices with high gain in the future.

Key words materials; PbSe quantum dot doped glass; two-step melting-heat treatment; absorption spectrum; photoluminescence spectrum; fiber material

OCIS codes 160.2290; 160.4236; 140.4480; 160.2750

收稿日期: 2015-01-28; 收到修改稿日期: 2015-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(60777023, 61274124)

作者简介: 程 成(1953—), 男, 博士, 教授, 主要从事量子点及量子点光纤放大器和激光器等方面的研究。

E-mail: chengch@zjut.edu.cn。(中国光学学会会员号: S0420112706)

*通信联系人。E-mail: jihuang1988@163.com

1 引 言

半导体量子点(QD)因其量子尺寸效应,使量子点的能级分立并尖锐化,荧光辐射比体材料明显增强,表现出与其尺寸相关联的一系列奇妙的光学、电学和磁学特性,使得量子点成为近年来人们研究的热点^[1]。

目前报道的量子点,主要是 II-VI(例如 CdSe、CdS、ZnSe)、III-V(例如 GaAs、InP、InAs)和 IV-VI 族(例如 PbS、PbSe)。与 II-VI、III-V 族相比较,IV-VI 族量子点的电子、空穴、激子玻尔半径大、辐射波长位于近红外区、荧光辐射强。例如,PbSe 量子点的激子玻尔半径为 46 nm,尺寸远大于只有几个纳米的量子点,其表现出强烈的量子限域效应,量子产率甚至高达 300~700%^[2],得到了人们的很大关注。

目前,在玻璃中制备量子点的主要方法是高温熔融法。人们在磷酸盐或硅酸盐玻璃基底中,用熔融法合成了 PbS 量子点^[3-5]。但 PbS 量子点的荧光量子产率较低,如果做成激光器件,所需的激励阈值功率较大,缺陷明显。相比之下,PbSe 量子点的激励阈值低、发光效率高、荧光寿命长,但制备的难点是量子点尺寸以及密度分布的有效可控。目前,国外已有相关报道,例如 Loiko 等^[6]用一次热处理法,在铝硅酸玻璃基底中制备了 PbSe、PbS 量子点,其中 PbS 量子点的 1S-1S 激子跃迁峰值波长可由热处理温度和时间来控制。Chang 等^[7]将 PbSe 掺入到 SiO₂-B₂O₃-ZnO-K₂O 基础玻璃配合料中,经过一步热处理,获得了辐射峰值波长为 1100~2200 nm 的 PbSe 量子点硼硅酸盐玻璃。Wageh 等^[8]在 P₂O₅-Na₂O-ZnO-Li₂O 基础玻璃配料中,在 360 °C 较低温度经一步热处理,获得了 PbSe 量子点硼硅酸盐玻璃,在 840 nm 处有明显吸收峰。Kannan 等^[9]通过一次热处理,在磷酸盐玻璃基底中获得了 2~5.3 nm 的 PbSe 量子点。以上都是通过一次热处理来制备 PbSe 量子点玻璃。一次热处理法的缺点是无法完全析晶,其生成的量子点晶体的浓度和尺寸等很难控制,使得其荧光峰值波长和发光强度较难掌控,因而很难直接用于制备光电子器件。

之前报道了采用高温熔融法,经过两次热处理,在硅酸盐玻璃中成功制备了平均尺寸为 5~6 nm 的 PbSe 量子点晶体,其辐射峰波长位于近红外 1546~1644 nm^[10]。本文在上述工作的基础上,为了将荧光辐射峰波长向短波长区扩展,通过差热分析准确确定了第一和第二热处理的温度,确定了理想的二次热处理时间。通过控制第一次热处理时间,制备得到了具有不同量子点密度和尺寸的 PbSe 量子点玻璃。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、吸收光谱和荧光(PL)发射谱测量等,分析了玻璃中 PbSe 量子点晶粒的数密度分布、尺寸、半峰全宽(FWHM)及其荧光发射峰位置等。分析了它们之间的差异以及造成差异的原因,得到了量子点粒径随热处理时间变化的经验公式。本文得到的 PbSe 量子点玻璃,其辐射峰位于 1220~1279 nm 区,具有荧光辐射强、辐射峰值波长可控、辐射稳定等特点。通过与现今光纤制备技术相兼容的方式光纤棒拉制,来拉制成量子点光纤,从而为制备新型的量子点光纤放大器,光纤激光器提供了必要的科学和技术依据。

2 样品制备与表征

2.1 配合料

钠硼铝硅酸盐玻璃基底配方参考文献[10, 11],选用以 SiO₂、B₂O₃、Al₂O₃、ZnO、AlF₃·3H₂O、Na₂CO₃、PbO 和 Se 为成分的钠硼铝硅酸盐玻璃。原料为 SiO₂、B₂O₃、Al₂O₃、ZnO、AlF₃·3H₂O、Na₂CO₃、PbO 和 Se 粉,质量比为 58.7:4.5:4.0:8.9:2.2:15.7:1.5:1.5。其中 AlF₃·3H₂O 为化学纯试剂,其余均为分析纯。SiO₂ 和 B₂O₃ 为网络形成体,Al₂O₃ 和 ZnO 为网络中间体,Na₂O 为网络外体。Al₂O₃ 用来调节玻璃的形成能力,ZnO 能减少硫族元素的挥发,使玻璃中的量子点尺寸分布均一化,有助于量子点的合成。Na₂O 为助溶剂,AlF₃ 加速玻璃形成反应,降低玻璃液的黏度和表面张力,促进玻璃液的澄清和均化,并且作为量子点有效生长的晶核剂。PbO 和 Se 作为 PbSe 量子点的引入体。为了提高 PbSe 量子点在玻璃中的浓度,防止在玻璃熔体中 Se 被氧化,Se 元素被部分挥发,在配合料中加入过量 Se 粉的同时加入了一定量的 C 粉,起还原作用,防止 Se 被氧化,提高量子点在玻璃中的浓度。

2.2 制 备

将配好的基础原料搅拌均匀和充分混合,放入刚玉坩埚中盖上盖子,保持清洁,减少挥发,放入电烤炉,保持 1400 °C 高温熔融 1 h。然后将熔体倾倒在金属模上,急速冷却到室温,此时玻璃呈透明浅棕色,将此样品标记为 S0,此时样品中应没有量子点生成。经测量,此玻璃的吸收光谱与没有掺杂的玻璃吸收光谱一

致。然后,经历二次热处理。第一次热处理温度 T_1 由差热分析仪得出。根据样品的差热分析图,取 $T_1=500\text{ }^\circ\text{C}$,分别热处理 3 h、3.5 h、4 h、4.5 h、5 h,该过程是晶核形成过程即核化过程,所得样品分别记为 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 和 G_5 。根据多次实验的结果,第二次热处理温度定为 $T_2=540\text{ }^\circ\text{C}$,热处理 10 h,该过程主要是晶体生长即晶化过程。在此两步热处理过程中,玻璃先经较低温度 T_1 的核化过程,使玻璃中晶核大量形成。然后在较高温度 T_2 下,强化 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 扩散和复合,使玻璃中晶体生长,以达到完全析晶的目的。经两步热处理后,得到的玻璃外观为黑色不透明。

2.3 表 征

每个样品提取一小部分用玛瑙钵研磨成粉末,用高温差热分析仪(DZ3332型,南京大展机电技术研究所)测量其结晶温度和玻璃的融化温度。采用 XRD(X'Pert PRO型,荷兰 PANalytical公司,Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154056\text{ nm}$)分析样品的结晶和 PbSe 量子点晶粒大小。取一部分 G_3 样品的粉末,用高分辨 TEM(Tecni G2 F30 S-Twin型,荷兰 Philips-FEI公司)分析样品中 PbSe 量子点尺寸以及分布。将每个制得的等厚片状的样品,采用紫外-可见-近红外分光光度计(UV3600型,日本岛津公司,可测范围 200~2600 nm,扫描精度 1 nm)测量样品的近红外吸收谱。用 FLS980 型荧光光谱仪(英国 Edinburgh Instruments 公司,测量范围 200~5000 nm,扫描精度 1 nm,激发波长为 980 nm)测量样品的光致发光(PL)谱。

3 结果与分析

3.1 差热分析

合成量子点的热处理温度范围可由差热分析得出(图 1)。图中在 $802.8\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个明显的放热峰,在 $935.5\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个明显的吸收峰。由此可推断掺杂玻璃的结晶温度为 $T_c=789\sim 830\text{ }^\circ\text{C}$,该温度范围与 Ma 等^[12]人通过经典成核理论计算得到的结果一致;融化温度为 $T_m=935.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。由文献[12]可知,钠硼铝硅酸盐 PbSe 掺杂玻璃的转化温度 $T_g\approx 475\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了尽可能使 PbSe 量子点在基底玻璃中沉积,退火温度应高于玻璃转化温度,因此设定最佳的第一次热处理温度 $T_1=500\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时,为了避免玻璃基底的脱玻化,退火温度不能接近玻璃结晶温度,经过多次实验,确定第二次理想热处理温度为 $T_2=540\text{ }^\circ\text{C}$ 。

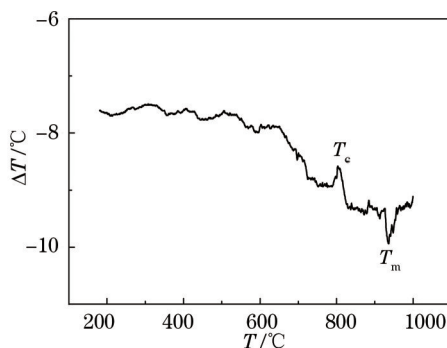


图 1 钠硼铝硅酸盐 PbSe 量子点掺杂玻璃的差热分析图

Fig.1 Differential thermal analysis of the PbSe QDs in sodium-aluminum-borosilicate silicate glass host glasses.

3.2 XRD 分析

图 2(a)为样品 XRD 图谱。由图可见,经过二次热处理后,样品 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 在 25.1° 、 29.1° 和 41.6° 均出现了窄的衍射主峰。对照 JCPDS 标准卡片 No.6520136 可知,对应的晶面为(111)、(200)和(220),其衍射峰位置和体材料 PbSe 一致,衍射主峰为 PbSe 立方晶体。根据 Scherrer 公式和图 2,可计算得到 PbSe 平均晶粒尺寸。修正的 Scherrer 方程可以写成

$$D = \frac{0.89\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2} \cos \theta}, \quad (1)$$

式中 β_0 是衍射峰 FWHM 的斯托克斯修正。由(2)式可粗略计算得到样品 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 中 PbSe 晶体的平均晶粒约为 $5.6\pm 0.8\text{ nm}$,均小于 PbSe 量子点的激子玻尔半径(46 nm)。

由图 2(b)可见, G_4 衍射峰较明显, G_5 中的 PbSe 结晶相则完全消失,ZnSe 结晶相有明显增强。对于 G_3 样

品,由于第一次热处理时间长达5 h,在热处理的后半程,起主要作用的是 Se^{2-} 和 Zn^{2+} 复合成 ZnSe ,使得 ZnSe 的衍射峰增强,阻碍或减弱了 Se^{2-} 和 Pb^{2+} 的离子复合,从而导致 PbSe 量子点的衍射峰消失。

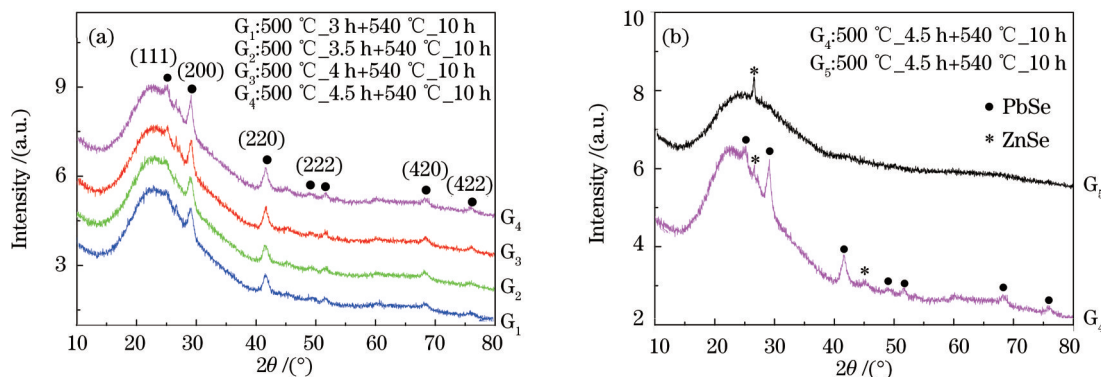


图2 不同热处理时间条件下PbSe量子点掺杂玻璃XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of PbSe QD doped glasses undergoing different heat treatment time

3.3 TEM分析

通过TEM进一步证实了玻璃基底样品 G_1, G_2, G_3 和 G_4 中析出了 PbSe 晶体。图3(a)为经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 h和 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 h两步热处理 G_3 样品的TEM图。由图可见,玻璃中析出了大量大小均一的黑色圆点,内部有清晰的晶格结构[图3(b)]。结合XRD分析结果,可以确定此球形黑色圆点为 PbSe 晶体。经过两步热处理后,玻璃中析出了分布较均匀、具有一定数密度的球状 PbSe 量子点晶体,其尺寸在 $3.1\sim 6.7\text{ nm}$ 之间,平均尺寸为 4.76 nm 。这里,平均尺寸与XRD分析得到的结果出现偏差是由于XRD平均尺寸分析精度相对较低引起的。晶体粒径和激子玻尔半径之比 R/a_B 为 $0.07\sim 0.15 \ll 1$,这表示制备得到的为强约束量子点。图3(c)为单个 PbSe 量子点的高分辨TEM图像和 PbSe 晶体衍射花样(小图),经过快速傅里叶变换,可知晶体结构为岩盐结构(氯化钠结构),和体材料的 PbSe 结构一致。图3(d)为量子点尺寸分布图,由此可见,量子点的尺寸分布具有类高斯分布,其归一化分布函数可表达如下:

$$f(d) = \exp[-0.63(d - 3.81)^2 - 1.14], \quad (2)$$

式中 d 为量子点的直径(nm)。

由于量子点光纤有可能将量子点玻璃再经过二次高温熔融拉制而成,因此有必要研究二次高温熔融是否会破坏原有的量子点。图3(e)、(f)为经过二次热处理,再经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 二次熔融后的TEM图。与图2(a)相比较, PbSe 量子点(黑圆点)数量减少。二次熔融前后,生成的量子点晶体的掺杂体积分数分别为 2% 、 1.4% ,量子点数密度分别为 $1.14 \times 10^{23}\text{ m}^{-3}$ 和 $9.83 \times 10^{23}\text{ m}^{-3}$ 。经过二次熔融后,在掺杂玻璃基底上的量子点遭到一定程度的破坏。玻璃颜色也由黑色退回到半透明棕色。但图2(f)仍然可见清晰的晶格结构,即晶体自身的结构没有遭到破坏。因此,不宜将量子点玻璃直接经高温拉制成光纤,而应采用先制成基础玻璃拉制成光纤,然后对光纤再经历二次退火热处理。

3.4 光谱分析

图4为样品的在室温条件下测得的吸收谱和光致发光谱,其明显的吸收峰和荧光辐射峰表明样品中有 PbSe 量子点晶体。由图可见,样品 G_2, G_3, G_4 在近红外区域有一个明显的吸收峰,其峰值波长与体材料带隙能所对应的波长相比,发生了蓝移。此外,随着热处理温度的提高,其峰值波长有微小红移,吸收峰波长分别为 $1043\text{ nm}(G_2)$ 、 $1064\text{ nm}(G_3)$ 和 $1102\text{ nm}(G_4)$ 。由于第一次热处理时间延长间隔为半小时,时间较短,导致峰值波长红移量较小。同样的现象在PL谱中也观察到了。

图4(b)为样品 G_1, G_2, G_3 和 G_4 的PL谱,其波峰分别位于 $1109\text{ nm}(G_1)$ 、 $1220\text{ nm}(G_2)$ 、 $1229\text{ nm}(G_3)$ 、 $1279\text{ nm}(G_4)$ 。峰值强度与一次热处理($540\text{ }^\circ\text{C}$)制备得到的量子点玻璃PL峰值强度相比增大了 $3\sim 5$ 倍。 G_5 没有荧光辐射峰。由图可见,晶体的生长速率与第一次热处理温度时间有关。吸收峰与辐射峰相比较有蓝移(斯托克斯频移),频移约 170 nm 。与此前报道的热处理温度越低斯托克斯频移越大的现象一致^[11]。

为了考查延长第二次热处理时间对量子点形成的影响,缩短样品 G_4 第二次热处理时间至7 h,标记为 G_{311} ;

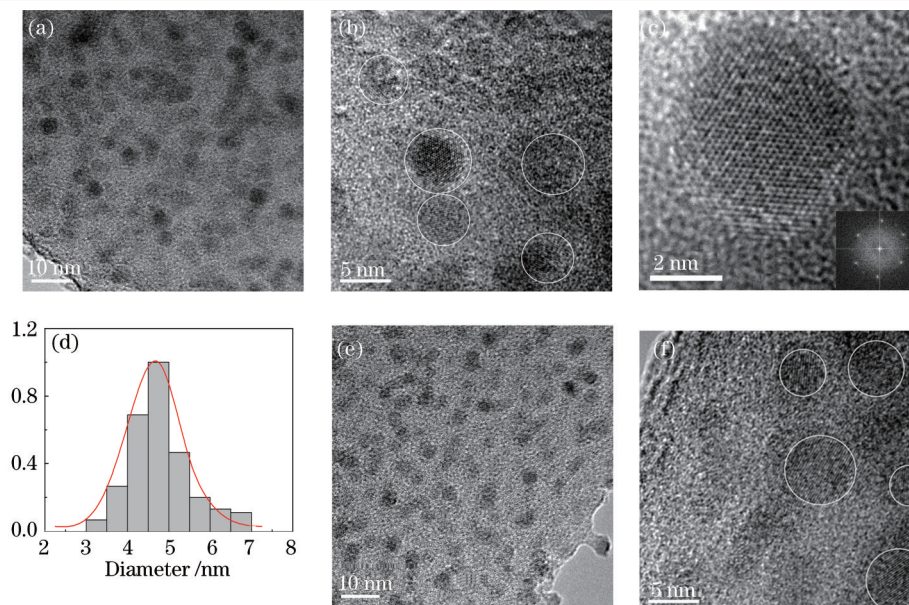


图 3 (a)、(b) PbSe 量子点(黑圆点)的 TEM 图; (c) 单个 PbSe 量子点高分辨 TEM 图; (d) 量子点尺寸的统计分布图; (e)、(f) 二次熔融后 PbSe 量子点的 TEM 图

Fig.3 (a), (b) TEM micrograph of PbSe QD doped glass where (c) is high-resolution TEM image of a single PbSe QD; (d) is a size distribution of QDs; (e), (f) are TEM micrograph processing after the second fusion

延长样品 G_4 第二次热处理时间至 20 h, 标记为 G_{312} [图 4(c)]。结果表明: 样品 G_{311} 荧光辐射峰强度小于 G_4 样品, 而 G_{312} 荧光辐射峰强度和峰值波长与样品 G_4 相比均无变化。因此, 最佳的第二次热处理时间可选为 10 h。

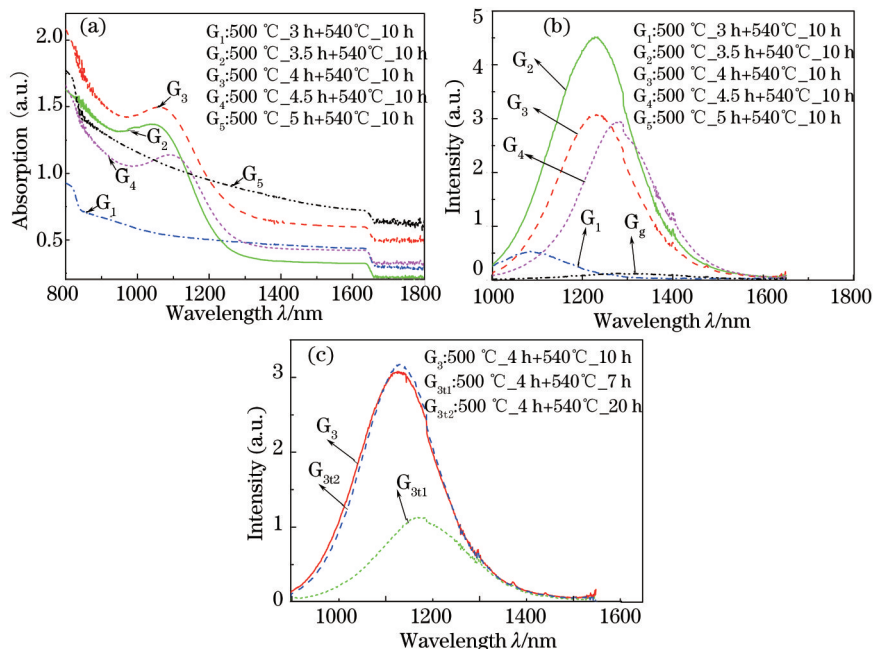


图 4 具有不同热处理时间的 PbSe 量子点玻璃的吸收谱(a)和 PL 谱(b)、(c)

Fig.4 Absorption spectrum (a) and PL spectra (b), (c) of PbSe QD doped glass with different heat treatment time

4 讨 论

4.1 第一次热处理时间对量子点尺寸的影响

描述量子点跃迁能和尺寸关系的 Brus^[13]公式可写为与 PL 峰值波长相关的形式^[14]:

$$E_g(D) = E_g(\infty) + \frac{1}{0.0105D^2 + 0.2655D + 0.0667} \quad (3)$$

式中 D 为 PbSe 量子点的有效直径(nm), $E_g(D)$ 是 PbSe 量子点的有效带隙能, $E_g(\infty)$ 是 PbSe 块状材料的有效带隙能(0.25 eV)。由(4)式可估算出量子点的平均尺寸为 3.63 nm(G_1), 4.09 nm(G_2), 4.12 nm(G_3), 4.33 nm(G_4), 这些数据与 TEM 的分析结果基本相符。

图 5(a)给出了实验的量子点尺寸随第一次热处理时间的变化, 离散的实验数据可拟合为指数曲线:

$$D = 5(1 - e^{-0.45t}), \quad (4)$$

式中 D 为量子点直径(nm), t 为第一次热处理(h)。由此可得量子点生长速率如图 5(b)所示。

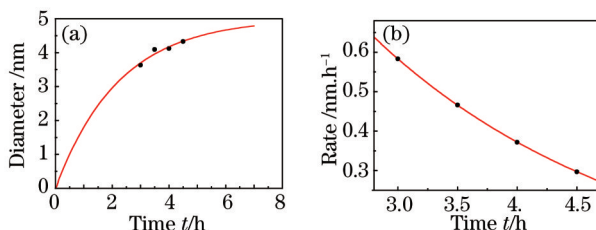


图 5 (a)PbSe 量子点尺寸随第一次热处理时间的变化; (b)PbSe 量子点生长速率随第一次热处理的变化

Fig.5 (a) PbSe QD size depending on the first heat treatment time; (b) the growth rate of PbSe QD depending on the first heat treatment time

4.2 量子点的尺寸分布

根据制备的量子点粒径分布[图 3(d)], 可以估计量子点粒径分布的方差。由 Wu 等^[15]的量子点粒径分布方差公式:

$$\xi = \frac{W}{4(\hbar\omega - E_g)}, \quad (5)$$

式中 ξ 为量子点粒径的标准偏差, W 为吸收谱的 FWHM, $\hbar\omega$ 为光子能量峰值, E_g 是体材料有效带隙能。可得样品(G_2, G_3, G_4)量子点的尺寸偏差 $\xi \sim 5\%$ 。

本文制备的 PbSe 量子点玻璃量子点浓度较高, 掺杂体积分数高达 2%, 有利于实现粒子数密度反转, 从而容易形成激射。此外, 量子点 PL 谱的 FWHM 宽达 ~ 200 nm, 且斯托克斯频移十分明显(170 nm), 这对于提高在无吸收波带内(1220~1279 nm)的光辐射的增益有积极意义。

4.3 G_1, G_5 样品没有量子点析出的原因分析

样品 G_1, G_5 没有明显吸收峰和辐射峰, 与其他样品比较, 其热处理工艺的区别仅仅在于第一次热处理时间不同, 这表明量子点晶体的形成敏感依赖于第一次热处理时间。本实验中, 样品 G_1 第一次热处理温度均为 500 °C, 热处理时间为 3 h, 但由于时间太短使得成核过少, 因此, 即使在长时间晶化之后也不能使量子点析晶。在核化阶段中, 经过 3 h 这个节点之后, 由于成核速率变快, 使得 G_2, G_3 和 G_4 样品中核化充分, 经过二次热处理达到了完全析晶的效果。进一步延长第一次热处理时间至 5 h(样品 G_5), 由于热处理时间过长, 导致晶化阶段只时有少量的 Pb^{2+} 和 Se^{2-} , 因而亦不能实现完全析晶。结合 XRD 图谱, 推测可能是由于第一次热处理时间太长, 促进了 ZnSe 的复合而减弱了 PbSe 的复合。这也可以解释为什么之前的文献[11]设定第一次热处理 500 °C 热处理 10 h 而没有明显析晶的原因。

5 结 论

在 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-ZnO-AlF_3-Na_2O$ 玻璃基底中, 成功制备得到了尺寸为 3.5~4.7 nm 的 PbSe 量子点晶体。通过差热分析和多次实验摸索, 确定了最佳的第一次热处理温度和第二次热处理温度分别为 500 °C 和 540 °C, 最佳的两次热处理的时间分别为 3.5~4.5 h 和 10 h。玻璃中量子点数密度分布均匀、尺寸分布较窄 ($\xi \sim 5\%$)、掺杂体积分数为 2%。量子点玻璃有明显的吸收峰和强的荧光辐射, 辐射峰波长位于 1220~1279 nm 处。延长第一次热处理时间, 生成的量子点尺寸也随之变大。得到了 PbSe 量子点尺寸和量子点生长速率随第一次热处理时间的变化经验公式。制备的 PbSe 量子点玻璃, 可用于近红外光纤放大器或光纤激光器等增益型器件。

参 考 文 献

- 1 Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, *et al.* Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nature Material,

- 2005, 4(6): 435-446.
- 2 Schaller R D, Sykora M, Pietryga J M, *et al.*. Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(3): 424-429.
- 3 Borelli N F, Smith D W. Quantum confinement of PbS Microcrystals in Glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 1994, 180(1): 25-31.
- 4 Joshi S, Sen S, Ocampo P C. Nucleation and growth kinetics of PbS quantum dots in oxide glass: Spectroscopic and microscopic studies in the dilute range[J]. *Phys Chem C*, 2007, 111(11): 4105-4110.
- 5 Liu C, Heo J, Zhang X H, *et al.*. Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2008, 354(2-9): 618-623.
- 6 Loiko P A, Rachkovskaya G E, Zacharevich G B, *et al.*. Optical properties of novel PbS and PbSe quantum-dot-doped alumino-alkali-silicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2012, 358(15): 1840-1845.
- 7 Chang J, Liu C, Heo J. Optical properties of PbSe quantum dots doped in borosilicate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2009, 355(37-42): 1897-1899.
- 8 Wageh S, Badr M H, Khalil M H, *et al.*. Strong confinement of PbSe nanocrystals in phosphate glass[J]. *Physica E*, 2009, 41(7): 1157-1163.
- 9 Kannan P, Choudhary A, Mills B, *et al.*. Growth of PbSe quantum dots within high-index lead-phosphate glass for infrared saturable absorbers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(1): 197-200.
- 10 Jiang Huilü, Cheng Cheng, Ma Dewei. Synthesis and characterization of PbSe quantum dot doped glass[J]. *J Optoelectronics · Laser*, 2011, 22(6): 873-875.
江慧绿, 程 成, 马德伟. PbSe量子点掺杂玻璃的制备与表征[J]. *光电子·激光*, 2011, 22(6): 873-875.
- 11 Cheng Cheng, Jiang Huilü, Ma Dewei. PbSe quantum dot-doped sodium-aluminum-borosilicate glass fabricated by a melting method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(2): 0216005
程 成, 江慧绿, 马德伟. 熔融法制备PbSe量子点钠硼铝硅酸盐玻璃[J]. *光学学报*, 2011, 31(2): 0216005
- 12 Ma D W, Zhang Y N, Xu Z S, *et al.*. Influence of intermediate ZnO on the crystallization of PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. *Am Ceram Soc*, 2014, 97(8): 2455-2461.
- 13 Brus L E. Electronic wave-functions in semiconductor clusters experiment and theory[J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(12): 2555-2560.
- 14 Allan G, Delerue C. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(24): 245-321.
- 15 Wu W Y, Schulman J N, Hsu T Y. Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(10): 710-712.

栏目编辑: 张浩佳