

# CdSe/ZnS 量子点光纤纤芯基底的研究

曾 凤 朱晓军 王伟\*

南通大学电子信息学院, 江苏 南通 226019

**摘要** 量子点光纤正逐渐成为光通信领域的研究热点。首先介绍了 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤的发展历史, 随后给出两种不同纤芯基底材料的 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤的制备方法, 并对它们的光谱特性及发射峰值增益进行了分析比较, 最后分析得出适合 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤的纤芯基底材料。CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤基底材料的研究对其他量子点光纤的研制具有一定的借鉴作用。

**关键词** 光纤光学; CdSe/ZnS 量子点; 掺杂光纤; 光致荧光光谱

中图分类号 TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.010606

## Research on Background of the CdSe/ZnS Quantum-Dot Doped Fiber

Zeng Feng Zhu Xiaojun Wang Wei

*School of Electronics and Information, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China*

**Abstract** Quantum-dot fiber has gradually become a research focus in optical communication field. This paper first introduces the development history of the CdSe/ZnS quantum-dot doped fiber. Whereafter, the preparation method of the CdSe/ZnS quantum-dot doped fiber with two kinds of different backgrounds is discussed. The spectral properties and peak gain of the photoluminescence are then comparatively analyzed. Finally, through the analysis we can get the proper background for CdSe/ZnS quantum-dot doped fiber. This research can give some useful experiences for developing other quantum-dot doped fiber.

**Key words** fiber optics; CdSe/ZnS quantum dot; doped fiber; photoluminescence spectrum

**OCIS codes** 060.2290; 160.2290; 160.4670; 160.2540

## 1 引言

迄今, 光纤技术被广泛应用于通信、激光器、放大器、传感器等领域, 为光纤通信的发展起到极大的推动作用。随着光纤制造技术的日趋成熟以及光纤制造材料的多元化发展, 低损耗、高性能和多功能集成的特种光纤应运而生, 比如目前广泛应用的稀土掺杂光纤<sup>[1-2]</sup>, 此种光纤通过改变传统石英光纤内部掺杂元素或者结构设计而成。近年来, 一种准零维人工半导体纳米晶粒——量子点(QD)成为了国内外研究人员的研究热点, 其表现出强烈的量子限域效应、量子尺寸效应、介电效应及表面效应<sup>[3-4]</sup>, 进而在生物学、物理学、材料学等诸多领域备受关注。最初, 量子点大多作为生物荧光标记应用于生物学研究, 随后, 研究人员对量子点能否作为光增益和放大介质做了大量的理论研究和实验探索, 结果表明量子点可成为良好的光增益和放大介质<sup>[5-7]</sup>。不仅如此, 人们还发现这些人工纳米晶体的吸收和辐射谱几乎覆盖了 490~2300 nm 的波带, 而且通过控制量子点的尺寸, 可调控其吸收峰和辐射峰的峰值波长以及半峰全宽(FWHM)<sup>[8]</sup>。种种研究结果表明量子点在光电器件方面具有较为广阔的应用前景, 例如光纤放大器、光纤激光器等方面。随之而来的是, 一种新型的光纤即量子点光纤逐步得到了研究和发展<sup>[9]</sup>。

早在 2002 年, 国外便提出了量子点掺杂光纤的构想<sup>[10]</sup>, 但随后几年时间里, 几乎没有量子点光纤的报道。

收稿日期: 2013-09-06; 收到修改稿日期: 2013-10-28; 网络出版日期: 2013-12-25

基金项目: 南通市应用研究计划(BK2013042)、南通大学自然科学基金(11Z063)

作者简介: 曾 凤(1981—), 女, 硕士, 助理实验师, 主要从事量子点光纤放大器方面的研究。

E-mail: zengfeng@ntu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: wwang.shu@163.com

相反,国内量子点光纤的研究虽然起步较晚,但发展非常迅猛。2006年,程成等<sup>[11]</sup>提出将量子点应用于石英光纤,形成量子点光纤以及量子点光纤放大器的构想,并进行了相应的实验研究。实验室中制备量子点光纤与实际工业生产有所不同,不再采用传统的气相法或熔融冷却法来制备光纤预制棒,然后拉丝制出光纤,必须另辟蹊径。人们已尝试将含有均匀分布的量子点的溶剂或溶胶灌入空芯光纤中,随后进行固化,成功研制出了量子点光纤。然而,溶剂或溶胶的基底材料的不同将直接影响量子点光纤的制备方法,加之纤芯基底材料对折射率、波带、凝胶(固化)速率和温度等方面有特殊要求,因此,找到合适的光纤纤芯基底材料来配制量子点溶胶-凝胶体系是成功制备量子点光纤的技术关键和难点。直至近几年,量子点光纤纤芯基底的研究有了新的进展,人们不仅以甲苯为基底成功制备得到两种不同浓度范围内的CdSe/ZnS量子点光纤<sup>[12-13]</sup>,而且还尝试使用紫外(UV)胶、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等材料作为纤芯基底,研制量子点光纤<sup>[14-15]</sup>。本文就目前较为成熟的甲苯和UV胶基底CdSe/ZnS量子点光纤的制备方法和光谱特性进行比较分析,希望找到适合CdSe/ZnS量子点掺杂光纤的纤芯基底材料,为其他量子点光纤的成功研制提供有力的支持。

## 2 CdSe/ZnS量子点掺杂光纤及材料的制备方法

迄今为止,根据量子点光纤纤芯基底的不同,实验室中量子点掺杂光纤的制备方法大致分为两种:一是采用空芯光纤,将含有均匀分布量子点的溶剂或溶胶灌入空芯光纤并固化,从而得到量子点光纤,例如甲苯-CdSe/ZnS量子点掺杂光纤和UV胶-CdSe/ZnS量子点掺杂光纤;二是在塑料光纤材料中掺杂量子点,从而研制出较为理想的光纤基底材料(例如PMMA-CdSe量子点光纤材料),再通过传统光纤制备方法得到量子点光纤。目前,由于量子点掺杂光纤还处于实验室研制阶段,并未投入工业生产,因此,量子点光纤的制备方法以第一种为主。本课题组已采用前一种制备方法先后成功研制出甲苯-CdSe/ZnS和UV胶-CdSe/ZnS两种量子点掺杂光纤。

### 2.1 甲苯-CdSe/ZnS量子点掺杂光纤的制备

甲苯是一种不溶于水的有机化合物,其折射率为1.4967,在工业上是很好的溶剂,加之其价格低廉,因此,本课题组尝试选用其作为量子点掺杂光纤基底材料。

在空芯光纤中灌入CdSe/ZnS量子点溶剂并封装,制得以甲苯为纤芯基底的CdSe/ZnS量子点掺杂光纤。具体操作如下:取适量CdSe/ZnS量子点原溶液,置入洗净并干燥好的多个试管中,加入甲苯稀释至所需浓度,如0.10~10 mg/mL。将盛装溶液的试管置入超声波振荡器中振荡,使量子点均匀分散在甲苯中。然后,将量子点溶液用压力差的方式灌装到备好的一段空芯光纤中(例如空芯光纤内径 $d=132\ \mu\text{m}$ ,外径 $D=170\ \mu\text{m}$ ),制成一种以甲苯为纤芯本底的含量子点的光纤。随后,在制得的量子点光纤两端分别插入端面切平的裸光纤(内径 $d'=105\ \mu\text{m}$ ,外径 $D'=125\ \mu\text{m}$ ,普通多模光纤剥去外包层),在入射端(量子点光纤与裸光纤连接的任意一端)用热熔胶封装,出射端(量子点光纤与裸光纤的另一连接端)不作封装,以便后续对量子点光纤的光谱特性进行测量。

### 2.2 UV胶-CdSe/ZnS量子点掺杂光纤的制备

光学UV胶具有固化速率合适、透光率高、稳定性好、无污染等特性,它被尝试作为量子点光纤的又一种纤芯基底材料。

首先取适量UV胶置入洁净干燥的试管中,将CdSe/ZnS量子点滴加到试管中,通过搅拌使得量子点在胶体中分布均匀,然后将试管放到超声波振荡器中振荡,使量子点更为均匀地分布在UV胶中,随后通过压力差方式将此量子点溶液灌装到空心光纤内(内径 $d=132\ \mu\text{m}$ ,外径 $D=170\ \mu\text{m}$ ),制成一种以液态UV胶为本底的量子点光纤。最后,将端面切平的裸光纤(芯径 $d'=105\ \mu\text{m}$ ,外径 $D'=125\ \mu\text{m}$ ,普通多模光纤剥去外包层)插入此含量子点光纤的两端,两端接口处用热熔胶封装,并用紫外灯对此光纤照射处理,使里面的UV胶快速固化,这样一段合适的固态量子点掺杂光纤就被制备出来了。

## 3 CdSe/ZnS量子点光纤的光谱特性

从CdSe/ZnS量子点光纤的制备方法来看,甲苯-CdSe/ZnS和UV胶-CdSe/ZnS量子点光纤的制备方法大体类似,但在同等测量条件下其光谱特性却不尽相同。

### 3.1 两种量子点掺杂光纤光致荧光光谱

在相同的温度条件下,对自制的甲苯-CdSe/ZnS和UV胶-CdSe/ZnS两种量子点掺杂光纤的光致荧光(PL)光谱进行了测量。其测量示意图如图1所示。选用波长为473 nm的MBL-III-100半导体激光器作为激励光源,保持入射光强恒定,光纤入射端的激励功率为9 mW。激励光通过20倍聚焦物镜聚焦到裸光纤中,经由裸光纤将激励光导入到掺杂光纤中,再经过裸光纤将出射光导入光纤光谱仪做光谱测量。

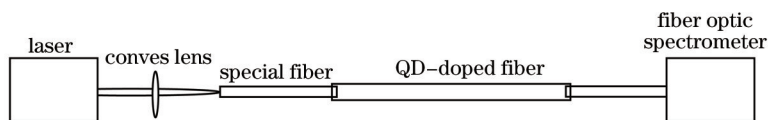


图1 实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment

在PL谱的测量过程中,我们发现量子点掺杂浓度和光纤长度的改变均会影响光纤的PL峰值强度。因此,实验安排在同一掺杂浓度下,分别测量了不同光纤长度下的量子点PL峰值光强,以便获得PL峰值光强与掺杂光纤长度之间的关系。此外,在同一光纤长度下,分别测量了不同掺杂浓度下的量子点PL峰值光强,以便获得PL峰值光强与掺杂浓度之间的关系。

在473 nm激光光源激励下,测量了多组不同掺杂浓度下光纤出射端的PL光谱,其中典型的PL光谱如图2、3所示。所测量的光纤基底材料分别选用了甲苯和UV胶,配制得到的甲苯量子点溶胶-凝胶体系浓度在0.10~10 mg/mL范围内,UV胶量子点溶胶-凝胶体系浓度范围为0.01~0.12 mg/mL。

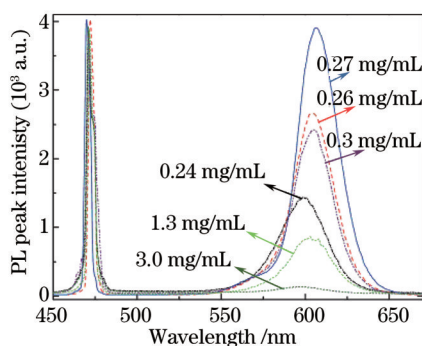


图2 不同浓度下甲苯-CdSe/ZnS量子点光纤的PL光谱<sup>[13]</sup>

Fig.2 PL spectra of the toluene-CdSe/ZnS QD doped fiber with different doping concentrations<sup>[13]</sup>

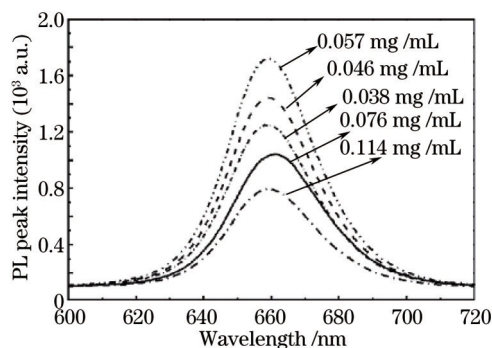


图3 不同浓度下UV胶-CdSe/ZnS量子点光纤的PL光谱<sup>[15]</sup>

Fig.3 PL spectra of the UV-CdSe/ZnS QD doped fiber with different doping concentrations<sup>[15]</sup>

图2中,按质量浓度从大到小的顺序分别对应于光纤长度 $L_f=0.3, 0.7, 0.6, 0.6, 0.7, 0.8$  cm。图3中,按质量浓度由高到底的顺序,对应的光纤长度 $L_f=2, 3, 4, 7, 8$  cm。在入射光强恒定的条件下,由图2可见,当甲苯-CdSe/ZnS量子点光纤掺杂浓度从0.24 mg/mL逐步增大到3.0 mg/mL时,PL峰值强度经历了一个从小到大,然后又从大到小的过程,最大强度时的掺杂浓度为0.27 mg/mL。对图3中几组UV胶-CdSe/ZnS量子点光纤的PL光谱测量数据进行分析发现,不论掺杂浓度如何,PL峰值强度只有一个极大值,即出现单峰现象,且PL峰值最大强度对应的掺杂浓度为0.057 mg/mL。从测量的光谱特性来看,无论CdSe/ZnS量子点光纤的基底材料是甲苯还是UV胶,其PL光谱均出现单峰现象,且在测量掺杂浓度范围内均存在一掺杂浓度使得PL峰值强度达到最大。事实上,随着掺杂浓度的增加,无辐射跃迁几率增加,从而使得无辐射跃迁能量损失增加,最终抑制了辐射跃迁几率,导致PL光强降低,出现了自猝灭现象<sup>[13]</sup>。另外,在高浓度掺杂时,光纤中来自于量子点大尺寸(相对于原子)效应的散射损耗变得明显,PL强度将进一步被抑制。

由图2、3还可看出,不同的CdSe/ZnS量子点光纤掺杂浓度,对应取得最大PL峰值强度的光纤长度不同,两种基底材料的CdSe/ZnS量子点光纤均表现出:浓度越高时,PL峰值光强极大值对应的光纤长度就越短,即PL峰值光强更早出现饱和。这是由沿途的增益和损耗相互竞争造成的,当发射与吸收达到平衡时,在光纤长度为 $L_{f,opt}$ 处PL峰值光强达到最大。此现象说明存在一个最佳的量子点光纤长度 $L_{f,opt}$ ,如果希望在光纤出射端得到最大光强输出,需要选择适当的光纤长度。

### 3.2 量子点掺杂光纤 PL 峰值强度增益

由图 2 所示实测的甲苯-CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤 PL 峰值强度与其量子点掺杂浓度的关系,可分析得到甲苯-CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤 PL 峰值强度增益随掺杂浓度的变化,如图 4 所示。此处所谓 PL 峰值强度增益,指在光纤入射功率恒定的条件下,出射端与参考点(光纤入射端)PL 峰值强度之比。由图 4 可见,掺杂浓度为 0.27 mg/mL 时对应的 PL 峰值强度增益最大,为 10.2 dB。

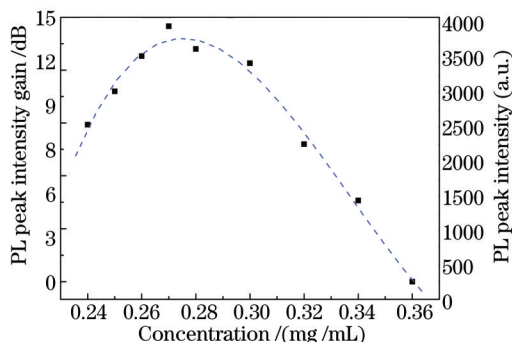


图 4 甲苯-CdSe/ZnS 量子点光纤 PL 峰值强度增益随掺杂浓度的变化

Fig.4 PL peak intensity gain of the toluene-CdSe/ZnS QD as a function of the doping concentration

由资料可得<sup>[14]</sup>,UV 胶-CdSe/ZnS 量子点光纤在掺杂浓度为  $C=0.057$  mg/mL 时,其 PL 峰值强度增益最大,为 9.0 dB。表 1 比较了两种基底材料的量子点光纤 PL 峰值增益。

表 1 不同基底测得的 PL 峰最大增益值

Table 1 Measured maximum gain of the PL peak for different backgrounds

Background	Doping concentration range / (mg/mL)	Maximum gain of the PL peak / dB	Doping concentration / (mg/mL)
Toluene	0.10~10	10.2	0.27
Toluene	0.0033~0.025 <sup>[14]</sup>	4.2	0.017
UV adhesive	0.01~0.12 <sup>[14]</sup>	9.0	0.057

通过比较表 1 的 PL 增益值,可见较高浓度范围的甲苯-CdSe/ZnS 量子点光纤增益略高于 UV 胶-CdSe/ZnS 量子点光纤的最大增益,因此,甲苯无疑是 CdSe/ZnS 量子点光纤的良好基底材料。然而,表 1 中还表明甲苯量子点掺杂浓度高于 UV 胶,是否可通过提高 UV 胶基底中的量子点浓度和激励光功率来获得更高的 PL 增益还不得而知。

## 4 结 论

甲苯和 UV 胶两种基底材料的 CdSe/ZnS 量子点光纤出射端的 PL 峰值光强均依赖于掺杂浓度和光纤长度。在已测量的掺杂浓度范围内,甲苯基底的 PL 增益最大值略高于 UV 胶基底的 PL 增益最大值,且前者 PL 峰值光强最大时所对应的光纤长度较短,因此,甲苯可作为 CdSe/ZnS 量子点光纤的良好基底材料。UV 胶因其自身诸多优点,如高透射率、低收缩率、固化速率得当且与石英光纤包层折射率匹配等,加之其具有较高 PL 增益值,故也可作为一种较为合适的量子点掺杂光纤基底材料。CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤基底材料的研究是一项非常有意义的工作,它对其他量子点光纤的研究具有很好的借鉴意义,有望促进量子点光纤的发展。

### 参 考 文 献

- 1 N S Shahabuddin, Z Yusoff, H Ahmad, *et al.*. Multi-wavelength erbium-doped fiber laser using four-wave mixing effect in doped fiber[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(6): 061407.
- 2 Zhou Huijuan, Chen Mo, Chen Wei, *et al.*. Brillouin-erbium fiber laser with ultra-short ring cavity[J]. *Chinese J lasers*, 2012, 39(7): 0702010.
- 3 周会娟, 陈 默, 陈 伟, 等. 超短环形腔布里渊掺铒光纤激光器[J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0702010.
- 3 A Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor

- particles[J]. Chem Rev, 1989, 89(8): 1861-1873.
- 4 D Yoffe. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems[J]. Adv in Phys, 2001, 50(1): 1-208.
- 5 K Kyhmetal, S M Kim, J H Kim, *et al.*. Optical gain in CdSe nanocrystals[J]. J Luminescence, 2007, 122-123: 808-811.
- 6 K Liu, T A Schmedakec, K Daneshvar, *et al.*. Interaction of CdSe/ZnS quantum dots: among themselves and with matrices[J]. Microelectronics Journal, 2007, 38(6-7): 700-705.
- 7 V I Klimov, A A Mikhailovsky, Su Xu, *et al.*. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. Science, 2000, 290(5490): 314-317.
- 8 C B Murray, Sun Shouheng, W Gaschler, *et al.*. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices[J]. IBM J Res Dev, 2001, 45 (1): 47-56.
- 9 Zeng Feng, Zhang Zhenjuan. Applications progress of quantum dots in optical amplifiers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(2): 020009.  
曾 凤, 张振娟. 量子点在光放大器中的应用进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(2): 020009.
- 10 F Wise. Quantum dots call the shots[J]. OE Magazine, 2002, (10): 24-27.
- 11 Cheng Cheng, Zhang Hang. A semiconductor nanocrystal PbSe quantum dot fiber amplifier[J]. Acta Physica Sinica , 2006, 55(8): 4139-4144.  
程 成, 张 航. 半导体纳3米晶体PbSe量子点光纤放大器[J]. 物理学报, 2006, 55(8): 4139 - 4144.
- 12 Cheng Cheng, Peng Xuefeng. Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations [J]. J Lightwave Technol, 2009, 27(10): 1362-1368.
- 13 Cheng Cheng, Zeng Feng, Cheng Xiaoyu. Photoluminescence spectra of CdSe/ZnS-quantum dot doped fiber with high doping concentrations[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(10): 2698-2704.  
程 成, 曾 凤, 程潇羽. 较高掺杂浓度下CdSe/ZnS量子点光纤光致荧光光谱[J]. 光学学报, 2009, 29(10): 2698-2704
- 14 Cheng Cheng, Lin Yanguo, Yan Jinhua. Propagation characteristic of photoluminescence spectra of CdSe/ZnS-quantum-dot doped fiber in an ultraviolet curable adhesive ackground [J]. Acta Photonica Sinica , 2011, 40(6): 888-893.  
程 成, 林彦国, 严金华. 以UV胶为纤芯本底的CdSe/ZnS量子点光纤光致荧光光谱的传光特性[J]. 光子学报, 2011, 40(6): 888-893.
- 15 Cheng Cheng, Wang Sunde, Ma Dewei. Preparation and spectra of CdSe-quantum-dot-doped PMMA fiber materials [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(3): 0316002.  
程 成, 王孙德, 马德伟. PMMA基底CdSe量子点光纤材料的制备及其光谱[J]. 光学学报, 2011, 31(3): 0316002.