

文章编号: 0253-2239(2009)10-2698-07

# 较高掺杂浓度下 CdSe/ZnS 量子点光纤光致 荧光光谱

程 成<sup>1</sup> 曾 凤<sup>1\*</sup> 程潇羽<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 浙江工业大学激光与光电子技术研究所, 浙江 杭州 310023; <sup>2</sup> 澳大利亚国立大学理学院, 澳大利亚 堪培拉 2601)

**摘要** 制备了一种较高浓度掺杂的 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤。测量了不同掺杂浓度和不同光纤长度下的量子点光纤光致荧光光谱, 得到了荧光峰值增益最大时的量子点掺杂浓度和光纤长度。与低浓度掺杂光纤相比, 较高掺杂浓度光纤中的荧光峰值光强明显提高。荧光峰值光强随光纤长度的变化在短距离内 ( $L < 1$  cm) 急剧上升, 之后缓慢均匀下降。波长 473 nm 激励光强随光纤长度的变化呈指数形式衰减, 消光系数为  $0.26 \sim 1.02 \text{ cm}^{-1}$ 。在给定的激励光强和激励波长的条件下, 光纤中可达到最大荧光辐射的量子点总数为一恒量。光纤中的荧光峰值波长存在红移, 红移大小约 8~15 nm, 红移量与掺杂浓度以及光纤长度有关。这些实验结果可为今后量子点光纤放大器的研制提供参考。

**关键词** 光纤光学; 量子点; 光致荧光光谱; 掺杂浓度; 光纤长度

**中图分类号** TN304.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092910.2698

## Photoluminescence Spectra of CdSe/ZnS-Quantum Dot Doped Fiber with High Doping Concentrations

Cheng Cheng<sup>1</sup> Zeng Feng<sup>1</sup> Cheng Xiaoyu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Laser and Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

<sup>2</sup> College of Science, Australian National University, Australian Capital Territory 2601, Australia

**Abstract** Optical fibers doped with highly concentrated CdSe/ZnS quantum dot (QD) are prepared, and their photoluminescence (PL) spectra are measured. The doping concentration and the fiber length, corresponding to the maximum PL peak, are determined by analyzing the respective PL spectrum. Compared with low doping concentrations, the observed peak intensities enhance greatly within 1 cm fiber length, and decrease gradually as the fiber length increases. The exciting intensity at 473 nm shows an exponential attenuation with an extinction coefficient of  $0.26 \sim 1.02 \text{ cm}^{-1}$ . Given the exciting intensity and the exciting wavelength, the total amount of QD that can be added to obtain the maximum PL emission is a constant. A red shift of the PL-peak wavelength reaches to 8~15 nm, depending on the doping concentration and the fiber length. These results provide a reference in the development of possible quantum dot-doped fiber amplifiers in the future.

**Key words** fiber optics; quantum dot; PL spectrum; doping concentration; fiber length

## 1 引 言

光纤放大器是密集波分复用全光网通讯中的关键器件之一。目前, 主力光纤放大器是掺铒光纤放

大器(Erbium-doped fiber amplifiers, EDFAs)。通过在 EDFAs 纤芯中加进一些其它元素(例如铥、镱等), 设计双向、反向、环形和多级抽运等许多不同

收稿日期: 2008-12-12; 收到修改稿日期: 2009-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(60777023)和浙江省自然科学基金(Z407371)资助课题。

作者简介: 程 成(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事量子点光纤放大器以及激光器等方面的研究。

E-mail: chengch@zjut.edu.cn(中国光学学会会员号: S040421054S)

\* 通信联系人; E-mail: zengfeng121400@163.com

的结构来增加光纤放大器的带宽和平坦增益<sup>[1]</sup>。近年来,人们还将 EDFAs 与带宽最宽的 Raman 光纤放大器结合起来<sup>[2,3]</sup>,使之同时具备高平坦增益度和宽带宽的特性。然而,经过较长时期的研究和发展的,掺天然元素的光纤放大器的增益和带宽等主要技术指标已达极限。在波分复用全光网通讯的巨大市场需求推动下,迫切需要找到具有更宽的带宽和更好的平坦增益特性的光纤放大器。当前,人工纳米晶体材料迅猛发展,半导体量子点已经成为各国科研人员的研究热点。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试验探索,表明量子点可作为良好的光增益和放大介质<sup>[4,5]</sup>。在这基础上,我们在先前的工作中提出将量子点应用于石英光纤,构成量子点光纤以及量子点光纤放大器(Quantum dot-doped fiber amplifiers, QDFAs),即是将半导体量子点作为光的增益或放大介质<sup>[6]</sup>。

目前量子点合成方式多样,常见的方法有外延生长法、水相合成方法、溶胶-凝胶法等<sup>[7~9]</sup>。已合成的量子点的种类较多,有 CdSe、CdSe/ZnS、PbS、PbSe、CdTe 等,其中研究较多的是 II-VI 族化合物半导体量子点,这些人工纳米晶体的吸收和辐射谱几乎覆盖了从 490~2300 nm 很宽的波带<sup>[10]</sup>。在量子点的制备过程中,人们通过控制其生长或反应时间以及制备条件,来控制或改变量子点的尺寸,从而改变其光致荧光(Photoluminescence, PL)和吸收光谱,达到调控吸收峰和辐射峰的峰值波长以及谱的半峰全宽(Full width at half maximum, FWHM)的目的。

此前,报道了一种低掺杂质量浓度(0.0033~0.025 mg·mL<sup>-1</sup>)的 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤,通过测量光纤出射端的 PL 谱以及其峰值波长的红移,提出了光纤介质形态下的“二次吸收-发射”的解释<sup>[11]</sup>。本文着重研究在较高掺杂质量浓度下(0.10~10 mg·mL<sup>-1</sup>)掺杂光纤中的 PL 峰值强度的变化。首先,测量了 CdSe/ZnS 量子点胶体的吸收谱和辐射谱,测量了 473 nm 激励光强随光纤长度的变化,确定了 CdSe/ZnS 量子点的消光系数。然后,估计了实验所需的量子点掺杂质量浓度范围,测量了在此浓度范围内和不同光纤长度下的光纤出射端的 PL 峰值强度,确定了 PL 峰值增益最大时的掺杂浓度和光纤长度,定性讨论了形成之原因。观测了随掺杂浓度和光纤长度变化的 PL 峰值波长红移,讨论了红移的原因以及量子点

表面缺陷态发光的影响等。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料及仪器

本实验所用量子点材料是分散于甲苯中的 CdSe/ZnS 量子点,质量浓度为 10 mg·mL<sup>-1</sup>。该量子点为核-壳结构(壳 ZnS 包覆核 CdSe),总直径为 25 nm,核的直径约 4 nm,壳厚度约 10.5 nm,由美国 Evident Technologies 公司提供。取适量 CdSe/ZnS 量子点原溶液(质量浓度  $C=10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),分别置入洗净并干燥好的试管中,加入甲苯分别稀释至 0.10~5 mg·mL<sup>-1</sup>。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空芯光纤(内径  $d=132 \mu\text{m}$ ,外径  $D=170 \mu\text{m}$ ),制备成一种以甲苯为纤芯本底的含量子点的光纤。随后,在光纤两端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制得),在入射端用热熔胶封装,出射端与 TS100A 型光纤光谱仪(分辨率为 0.4 nm)连接。出射端不封胶,以便作改变光纤长度的测量。在稀释过程中,用滴定法对量子点溶液的体积进行了反复的测量,最后可准确确定标溶液的浓度。灌装及封装过程中,注意避免气泡间隔的产生。气泡将可能导致传输光的色散和散射,从而影响到出射光的测量。

实验选用 MBL-III-100 型半导体激光器作为激励光源,激励波长为 473 nm,输出功率 100 mW。UV-2550 型紫外可见吸收光谱仪(日本岛津制作所, Shimadzu)和 RF-5301 型荧光光谱仪(日本岛津制作所, Shimadzu),用于测量 CdSe/ZnS 量子点在掺入光纤之前的紫外吸收光谱和 PL 发射光谱。UV-2550 型紫外可见吸收光谱仪的测量范围为:200.0~800.0 nm,扫描精度 0.5 nm。RF-5301 型荧光光谱仪的测量范围为:278.0~700.0 nm,扫描精度 1 nm。光功率的测量用 Newport 1830-c 型光功率计(美国)。

### 2.2 掺杂光纤 PL 光强的测量

在进行实验之前,先对所需的量子点掺杂浓度范围做一个估计。作为一个参考, QDFA 的模拟计算表明<sup>[6]</sup>:对于 PbSe 量子点(直径 5.5 nm),当量子点数密度为  $n'_q=1 \times 10^{12 \sim 16} \text{ cm}^{-3}$  时,在 1550 nm 附近,光纤中量子点的辐射与吸收比可达到最大。为避免产生俄歇效应以及量子点数密度过低而导致增益太低的情况发生,可由体积比相同或相近来进

行估计：对于总直径为 25 nm 的 CdSe/ZnS 量子点，其辐射与吸收比达到最大时的数密度范围可为  $n_q = 8.6 \times 10^{10 \sim 14} \text{ cm}^{-3}$ ，对应于掺杂质量浓度  $C = 0.00326 \sim 32.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。此前我们曾经在低掺杂质量浓度范围内 ( $0.0033 \sim 0.025 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 对掺杂光纤的红移现象进行了研究，因此这里选取掺杂质量浓度为  $0.10 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，对应的量子点数密度为  $n_q = 3.067 \times 10^{12 \sim 14} \text{ cm}^{-3}$ 。这个量子点质量浓度或数密度的范围已经比较宽广，覆盖了今后研制光纤放大器可能需要的密度范围。

掺杂光纤的 PL 光谱以及强度的测量在室温下进行。实验装置如图 1 所示。波长为 473 nm 的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，裸光纤将激励光导入到掺杂光纤中，再将出射光经过裸光纤导入光纤光谱仪作光谱测量。测量过程中，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，确定可用的光纤长度。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，力求找出合适的掺杂浓度。为了与量子点在掺入光纤之前的光谱特性做一比较，我们用紫外可见吸收光谱仪和荧光光谱仪，分别测量了量子点胶体自身的紫外吸收谱和 PL 发射谱。测量时，荧光光谱仪的激发波长选为 473 nm。量子点溶液盛于石英比色皿中 ( $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ )，溶液质量浓度为  $4.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，溶液深度很小 ( $\approx 1 \text{ mm}$ )，以便光程为短光程。

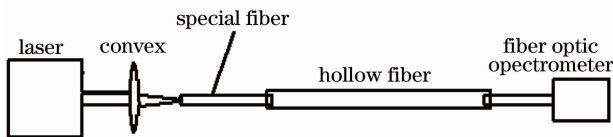


图 1 实验安排示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

### 3 实验结果和讨论

图 2 为 CdSe/ZnS 量子点胶体的紫外吸收谱和 PL 发射谱。量子点的第一吸收峰位于 576 nm，PL 峰位于 597 nm，473 nm 的峰为激励光。

实验发现：在激励光刚接入的瞬间 ( $0 \sim 1 \text{ ns}$ )，光纤中量子点的 PL 发射峰随时间迅速增大，然后渐渐下降至稳定。这是由于在量子点基态能级和浸润

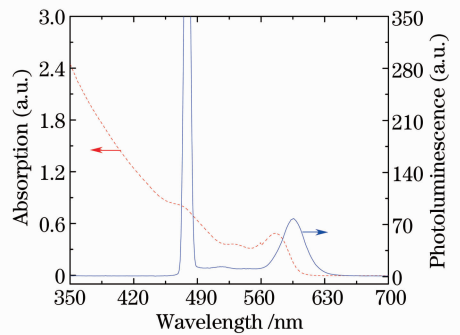


图 2 CdSe/ZnS 量子点胶体吸收和 PL 谱

Fig. 2 Absorption and PL spectra of the CdSe/ZnS-QD colloid

层能级之间存在大量准连续态，使得载流子弛豫过程变得很容易，导致 PL 光强只能在极短的时间内保持最大<sup>[12]</sup>。先前做的测量结果表明<sup>[11]</sup>：CdSe/ZnS 量子点 PL 光谱的时间稳定性很好。在比较长的时间内 (60 min)，稳定下来的 PL 峰值强度保持不变。下面的结果是在 PL 强度稳定之后测量得到的。

#### 3.1 不同掺杂质量浓度下的 PL 光谱

在 473 nm 激光光源激励下测量了 10 多种不同掺杂质量浓度下的光纤出射端的 PL 光谱，典型的 PL 光谱如图 3 所示。由于光谱强度与掺杂质量浓度以及光纤长度有关，作为一个定性比较，图中所示的是在一定质量浓度下通过改变光纤长度测得的光强最大时的 PL 谱。按质量浓度从大到小的顺序，分别对应于光纤长度  $l_f = 0.3, 0.7, 0.6, 0.6, 0.7$  和  $0.8 \text{ cm}$ 。

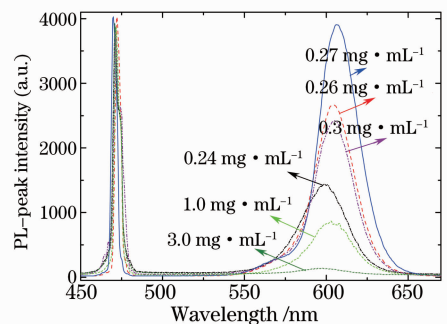


图 3 不同掺杂浓度下 CdSe/ZnS 量子点光纤的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of the CdSe/ZnS QD in the doped fiber with different mass concentrations

如图 3 所示，在入射光强恒定的条件下，当掺杂质量浓度从  $0.24 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  逐步增大到  $3.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  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。最大强度时的掺杂质量浓度为  $0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。当掺杂质量浓度较高时，PL 峰值强度的下降实际上是荧光淬灭现象。

所谓荧光淬灭是指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。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。我们下面的工作将主要围绕掺杂质量浓度为  $0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的附近展开。

### 3.2 PL 峰值强度增益与掺杂光纤长度的关系

由于 PL 光强与激励光密切相关, 因此在考察 PL 光强之前, 我们先考察光纤中激励光强的变化。由图 4 可见, 波长为 473 nm 的激励光在光纤较短的距离内消光作用(主要是吸收)非常强烈, 其随光纤长度的增加呈指数下降。当光纤长度大于 9 cm 时, 激励光几乎全部被吸收。掺杂浓度越大, 消光越强, 这与量子点的吸收截面很大有关。设光强沿光纤长度的变化满足  $I = I_0 \exp(-\alpha l)$ , 则消光系数  $\alpha$  可由图 4 中的强度下降到  $1/e$  时来确定, 并可进一步得到消光截面  $\sigma = \alpha/n_q$  以及每摩尔消光系数  $\epsilon (\epsilon = \alpha/C)$ , 具体数据见表 1。已有一些文献报道 CdSe 量子点第一

表 1 测量的 473 nm 激励光消光系数和消光截面

Table 1 Measured extinction coefficient and extinction cross-section of the 473 nm exciting beam

Mass concentration, $C / (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	Density, $n_q / (10^{12} \text{ cm}^{-3})$	Extinction coefficient, $\alpha / \text{cm}^{-1}$	Extinction cross-section $\sigma / (10^{-14} \text{ cm}^2)$	Extinction coefficient per mole, $\epsilon / (10^7 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Average value, $\bar{\epsilon}$
0.24	7.36	0.26	3.53	2.13	
0.26	7.98	0.53	6.64	4.00	
0.27	8.28	0.56	6.76	4.08	4.37
0.3	9.20	1.01	10.98	6.61	(2.97 <sup>[8]</sup> )
0.4	12.27	1.02	8.31	5.01	

在激励光的作用之下, 实测的 PL 峰值强度增益随光纤长度的变化示于图 5(光纤入射端处为 0 dB)。其中峰值增益对应的光纤长度, 按质量浓度从大到小的顺序, 分别为 0.5, 0.6, 0.6, 0.7 和 0.8 cm。由图 5 可见, 在光纤的入射端附近 ( $< 1 \text{ cm}$ ), PL 峰值强度在很短的距离上即出现饱和。饱和是由发射和吸收这两者相互制约决定的。在饱和出现之前, 在强激励光的作用之下, 产生大量的载流子。由于 PL 光强正比于跃迁载流子的数密度, 因此 PL 光强急剧增大。另一方面, 在一定的浓度下, 载流子吸收大量的激励光能, 从而抑制了 PL 光强的进一步增大。当发射与吸收达到平衡时, 在光纤长度为  $L_i$  处 PL 峰值光强达到最大。随着光纤长度的不断增加, 激励光沿途不断被吸收, 使得载流子从激励光中所获得的光能不断减少, 因此, PL 峰值光强不断降低, 在 2~20 cm 区间呈现线性下降。注意到不同浓度下 PL

吸收峰波长处的消光系数, 例如文献[8]报道了用纳米晶体纯化法实测的每摩尔消光系数  $\epsilon = 5857D_q^{2.65} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。取量子点直径  $D_q = 25 \text{ nm}$ , 则  $\epsilon = 2.97 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与本文表 1 中的数据接近。两者略有差别的原因估计与本文中的量子点直径正好等于 25 nm 以及量子点外面有 ZnS 包覆层有关(文献[8]中的量子点没有包覆)。

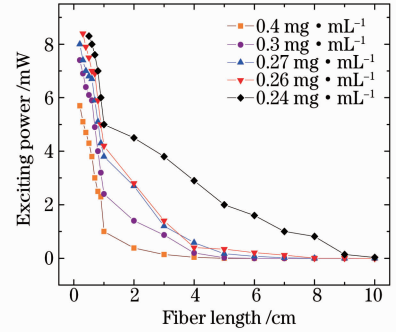


图 4 光纤中的激励功率随光纤长度的变化  
Fig. 4 Exciting power in the fiber as a function of fiber length

峰值光强达到最大时的光纤长度几乎相同, 即最大增益对光纤长度的依赖并不灵敏。

实际上, 对于宽带光纤放大器, 人们希望有平

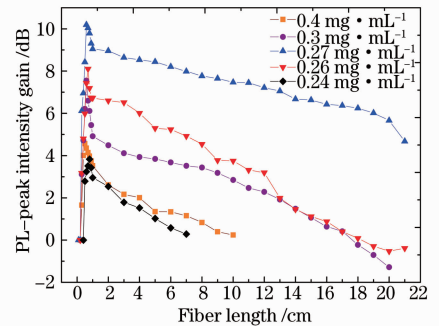


图 5 不同掺杂质量浓度下 CdSe/ZnS 量子点 PL 峰值强度增益随光纤长度的变化  
Fig. 5 PL-peak intensity gain of the CdSe/ZnS QD as a function of fiber length with different mass concentrations

缓的增益谱特性,因此选择 1 cm 左右的光纤长度是不合适的。由图 5,可适当选光纤长度为 2~20 cm,相应的增益为 9~6.4 dB。在该长度区间,增益变化比较平缓。结合图 3 和图 5,PL 的 FWHM 分别为 35, 29, 27, 27 和 32 nm,其-3 dB 增益的带宽分别为 32, 21, 21, 21 和 24 nm(按图 5 中质量浓度从小到大的顺序)。

### 3.3 PL 峰值强度增益与掺杂浓度的关系

图 6 为实测的 PL 峰值强度增益与掺杂质量浓度的关系。图中以  $0.36 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时的 PL 峰值为 0 dB 参考点,各峰值强度对应的光纤长度见图 5。由图 6 可见,PL 峰值强度增益最大时对应的掺杂浓度为  $0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

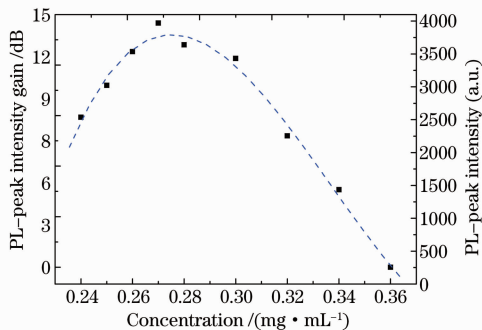


图 6 CdSe/ZnS 量子点 PL 峰值强度增益随掺杂质量浓度的变化

Fig. 6 PL-peak intensity gain of the CdSe/ZnS QD as a function of doping mass concentration

增益随掺杂浓度变化的原因是显而易见的,可参照前述的辐射光强正比于跃迁载流子数密度  $n_q$ ,受限于消光(吸收和散射损耗)这两者之间的关系来解释之。详细的讨论需要建立并求解与掺杂浓度相关的光功率传输方程,也可参照文献[6,11],这里不再赘述。下面将本文以及在较低浓度下测得的结果做一比较(如表 2 所示)。

表 2 不同掺杂浓度范围内测量的 PL 峰值的最大增益

Table 2 Measured maximum gain of the PL peak in the range of different concentrations

Concentration range /( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	Maximum gain of the PL peak /dB	Corresponding doping concentration /( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
High concentration (0.10~10 this paper)	10.2	0.27
Low concentration (0.0033~0.025) <sup>[11]</sup>	4.2	0.017

由表 2 可知:较高浓度组的 PL 峰值光强最大增益明显比低浓度组的高。进一步地,如果将浓度扩展到更高的范围,其 PL 峰值光强是否仍会有极

大值出现,这是一个值得注意的问题。根据我们的初步实验,在更高的浓度范围内( $C > 10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),PL 光强没有其它的极大值出现。这可能是由于掺杂浓度过高,使得荧光淬灭现象更容易发生,导致 PL 强度不可能再增强。

由图 5 和图 6,注意到掺杂浓度  $C$  越大,PL 峰值所对应的光纤长度  $L_f$  越短,这提示浓度和光纤纤芯体积的乘积  $\pi a^2 L_f C$  可能为一个饱和常量。根据本文的实验数据,其乘积为常量  $(9.30 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ mg}$  ( $\pm 0.05$  波动可能是由实验误差所致)。该数据与文献[11]在低浓度下测量的饱和常量数据一致。此结果表明:在给定的激励光强和激励波长的条件下,量子点光纤中所能激励产生 PL 辐射的量子点总数(或质量数)是恒定的。注意到本实验数据是在多模光纤条件下取得的,对于单模光纤,可取的  $L_f C$  乘积值是否按半径平方的关系增加,还有待于进一步验证。

### 3.4 PL 光谱中的其它谱峰以及红移现象

实验中,在 473 nm 光源的激励下,除了 600 nm 附近 CdSe/ZnS 量子点的 PL 发射峰之外,在 542~580 nm 区域还存在一个微小的发射峰,并且它只在较短的光纤长度范围内(1~10 cm)才出现(如图 7 所示)。随着光纤长度变短,此峰的强度不断增大,最终与量子点的 PL 峰完全叠加,它不再单独出现。

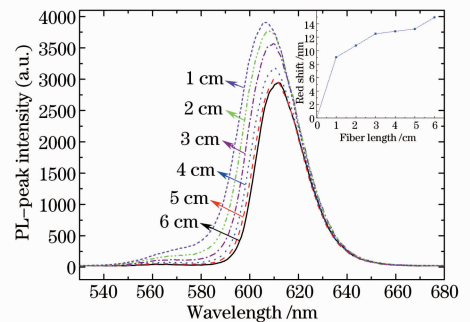


图 7 不同光纤长度下 CdSe/ZnS 量子点光纤 PL 谱( $C=0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

Fig. 7 PL spectra of the CdSe/ZnS-QD doped fiber with different lengths (for doping concentration  $C=0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

该峰形成的原因:由于包覆层 ZnS 的尺寸为纳米级,在量子点溶液中有可能形成单体。ZnS 纳米颗粒有相对较多的表面缺陷态,这些表面缺陷态属于束缚能级,位于半导体的带隙内。当纳米微粒受光激发后,产生的载流子在极短的时间内被表面缺陷态所俘获,产生表面缺陷态发光。由于表面缺陷

态发光能量低于激子带间发射能量<sup>[13, 14]</sup>, 因而使其发光峰位置红移到实验所观测到的 542~580 nm 区域。如果适当抑制 ZnS 的表面缺陷态发光, 可在一定程度上提高 CdSe/ZnS 量子点的 PL 强度。

另外, 实验中发现在 946 nm 附近还有一激励峰, 但峰值较小。该峰是 473 nm 激励光源的倍频。该激励峰只有在离光纤入射端较近的距离(4~7 cm)处才能观测到, 这说明量子点对 946 nm 的光有吸收。由于 946 nm 光的峰值很小, 因此可以认为量子点的 PL 峰值主要是由 473 nm 的激励光源所致。

由图 7 可见, 光纤中的量子点 PL 发射峰值波长有红移现象。相对于光程极短的胶体量子点(图 2), 光纤中的红移约为 8~15 nm, 且红移的大小随着光纤长度的增加而增加(见图 7 中的小插图)。在其它掺杂浓度下, 红移现象类似, 但红移的大小不同, 即红移与掺杂浓度有关。红移现象的原因可从两个方面来分析:

(1) 不同尺寸的量子点, 其 PL 光谱和吸收光谱的峰值波长不同。由于量子点有一定的粒度分布, 因此, 小尺寸的量子点吸收激励光的能量后到达激发态, 将其能量转移给尺寸较大的量子点, 从而导致红移的产生。然而, 小尺寸的量子点相对正常尺寸的量子点要少很多, 并且其吸收辐射能有限, 因此红移量不会很大。显然, 红移量的大小依赖于掺杂浓度以及量子点的粒度分布。

(2) 对于光纤形态的传光介质, 存在着所谓的“二次吸收—发射效应”<sup>[11]</sup>。在光纤前端, 量子点在吸收了激励能之后所辐射的 PL 光, 在其沿光纤传输的过程中将被光纤后端邻近的量子点吸收, 并且光纤长度越长, 被吸收后又再次发射的机会越大。由于受激载流子并不能自由地跃迁到一个高能级上去, 而只能跃迁到一个较低的能级, 因此, 光纤后端量子点发射的波长将增大, 即传光长度将引起“红移”。此外, CdSe 自身的表面缺陷态发光也会引起红移<sup>[15]</sup>。

量子点光纤中的红移现象有利于扩展光纤放大器的带宽, 它可使得更多频率的光都得到“二次发射”或放大。但红移现象使得量子点光纤中的增益谱变得复杂, 增益将不仅仅与波长和光纤长度有关, 它还将依赖于掺杂浓度和量子点的粒度分布等, 这在今后的工作中需要注意。此外, 实验发现: 较高浓度与较低浓度下的红移量随掺杂浓度的变化不完全相同。在低浓度掺杂情况下, 例如当掺

杂质量浓度  $C \leq 1.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 红移量随掺杂浓度的提高而增大。但当  $C > 1.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 实验观测到的红移量反而减小, 其原因尚待进一步研究。

## 4 结 论

CdSe/ZnS 量子点光纤出射端的 PL 峰值光强依赖于掺杂浓度和光纤长度。当掺杂浓度为  $0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, PL 峰值增益最大, 可达 10.2 dB。PL 峰值光强随光纤长度的变化在短距离内( $< 1 \text{ cm}$ )急剧上升, 之后缓慢下降。当光纤长度从 2 cm 增加到 20 cm 时, 增益从 9 dB 均匀下降到 6.4 dB。波长 473 nm 激励光强随光纤长度的变化呈指数形式衰减, 消光系数为  $0.26 \sim 1.02 \text{ cm}^{-1}$ 。在给定激励光强和激励波长的条件下, 光纤中可达到最大 PL 辐射的量子点总数或质量数为一恒量。光纤中的 PL 峰值波长存在红移, 红移大小约 8~15 nm, 红移量与掺杂浓度以及光纤长度有关。实验结果为今后量子点光纤放大器的研制提供了有力的支持。

## 参 考 文 献

- 1 Wu Yuexiang, Ma Xiaoming, Zhao Xiaoji. Effects of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on gain and noise coefficient of fiber amplifier [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6): 1057~1061  
吴粤湘, 马晓明, 赵晓吉. 铒镱共掺特性对光放大器增益和噪声系数的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(6): 1057~1061
- 2 Feng Xue, Liu Xiaoming, Peng Jiande. Numerical comparison on the characteristics between backward and bi-directionally pumped DFRAs in hybrid Raman/EDFAs [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(5): 257~260
- 3 Xin Xiangjun, Yu Chongxiu, Ren Jianhua *et al.*. The influence of pumping configuration in hybrid raman fiber amplifier on its performance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23** (11): 1311~1314  
忻向军, 余重秀, 任建华 等. 抽运方式对混合拉曼光纤放大器性能的影响[J]. *光学学报*, 2003, **23**(11): 1311~1314
- 4 K. Liu, T. A. Schmedakec, K. Daneshvar *et al.*. Interaction of CdSe/ZnS quantum dots; among themselves and with matrices [J]. *Microelectronics J.*, 2007, **38**(6-7): 700~705
- 5 V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu *et al.*. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. *Science*, 2000, **290**(5490): 314~317
- 6 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. 半导体纳米晶体 PbSe 量子点光纤放大器[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8): 4139~4144
- 7 J. Aldana, Y. A. Wang, X. G. Peng. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(36): 8844~8850
- 8 W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo *et al.*. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15** (14): 2854~2860

- 9 L. Manna, E. C. Scher, S. L. Liang *et al.*. Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(24): 7136~7145
- 10 C. B. Murray, S. H. Sun, W. Gaschler *et al.*. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices [J]. *IBM J. Res. Dev.*, 2001, **45**(1): 47~56
- 11 Cheng Cheng, Peng Xuefeng. Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations [J]. *IEEE J. Lightwave Tech.*, **27**(10): 1362~1368
- 12 Yu. I. Mazur, B. L. Liang, Z. M. Wang *et al.*. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of subwetting layer states in InGaAs/GaAs quantum dot structures [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(5): 054316-1~5
- 13 W. G. Becker, A. J. Bard. Photoluminescence and photoinduced oxygen adsorption of colloidal zinc sulfide dispersions [J]. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**(24): 4888~4893
- 14 J. Bleuse, S. Carayon, P. Reiss. Optical properties of core/multishell CdSe/Zn (S, Se) nanocrystals [J]. *Physica E*, 2004, **21**(2-4): 331~335
- 15 I. Voitenko, J. F. Muth, M. Gerhold *et al.*. Tunable photoluminescence of polymer doped with PbSe quantum dots [J]. *Mat. Sci. Eng. C*, 2007, **27**(5-8): 1078~1081