

# 熔融法制备 PbSe 量子点钠硼铝硅酸盐玻璃

程 成 江慧绿\* 马德伟

(浙江工业大学激光与光电子技术研究所, 浙江 杭州 310023)

**摘要** 量子点掺杂玻璃是当前新型光通信材料研究的一个热点。用熔融法成功制备了 PbSe 量子点钠硼铝硅酸盐玻璃。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、尺寸以及分布情况,并用紫外可见近红外分光光度仪和荧光光谱仪分析了 PbSe 量子点玻璃的吸收谱和荧光发射谱。结果表明,当热处理温度低于 500 °C 时,玻璃没有荧光辐射。当热处理温度高于 550 °C 时,随着热处理温度的升高,PbSe 量子点尺寸增大、分布密度变小。在 1064 nm 激光照射下,观测到玻璃有强荧光辐射,其辐射峰的半峰全宽为 275~808 nm,峰值波长 1676~2757 nm。峰值波长与量子点尺寸密切相关,辐射与吸收峰值波长之间的斯托克斯频移为 20~110 nm。

**关键词** 光纤材料;PbSe 量子点玻璃;熔融法;荧光发射峰值强度;半峰全宽

中图分类号 TN213 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0216005

## PbSe Quantum Dot-Doped Sodium-Aluminum-Borosilicate Glass Fabricated by a Melting Method

Cheng Cheng Jiang Huilü Ma Dewei

(*Institute of Laser and Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China*)

**Abstract** As a novel optical communication material, quantum dot (QD)-doped glass became one of the focal researches in recent years. PbSe QD-doped sodium-aluminum-borosilicate glass is fabricated successfully by the melting method. The crystallization, size and distribution of the PbSe QD in the glass are investigated by X-ray diffractometer and transmission electron microscopy. The absorption and photoluminescence (PL) spectra of the PbSe QD doped-glass are also observed by UV-visible-NIR spectrophotometer and fluorescence spectrometer, respectively. The obtained results suggest that, when heat treatment temperature  $T$  is lower than 500 °C, there is no observed PL emission in glass under irradiation of 1064 nm laser. When treatment temperature  $T > 550$  °C, the glass appears strong PL emissions with full width at half maximum (FWHM) in the range of 275~808 nm, and the PL peak wavelengths in 1676~2757 nm region strongly depended on the QD size. The size of PbSe QD is positively correlated with the heat treatment temperature, a Stokes shift of between the absorption and PL peaks is 20~110 nm.

**Key words** fiber materials; PbSe quantum dot(QD)-doped glass; melting method; photoluminescence(PL)-peak intensity; full width at half maximum(FWHM)

**OCIS codes** 160.4236; 060.2290; 140.4480

## 1 引 言

随着光通信的发展,对光纤放大器性能方面提出了新的要求,要求向宽光谱、高增益和低噪声的方向发展。目前使用的光纤放大器都是掺稀土的光纤放大器<sup>[1,2]</sup>,已很难满足现阶段光通信发展的要求,

人们需要寻找一种新型的光纤放大器。值得注意的是,近年来,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。其中 IV-VI 半导体量子点的吸收峰波长和荧光发射峰波长几乎覆盖了近红外波段(1000~2300 nm)<sup>[3]</sup>,并且可

收稿日期: 2010-05-28; 收到修改稿日期: 2010-07-26

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,博士,教授,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: hljiang314@163.com

作为宽带近红外光增益介质<sup>[3,4]</sup>。量子点的制备方法主要有:分子束外延生长法(MBE)<sup>[5,6]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[7]</sup>和熔融法<sup>[8~10]</sup>等。其中熔融法制备量子点掺杂玻璃是近年来人们关注的热点之一<sup>[10]</sup>。利用此方法制备的量子点玻璃的一个很大优势是可以通过与现今光纤制备技术相兼容的方式光纤棒拉制,来直接拉制成量子点光纤,从而可进一步制备出量子点光纤放大器。因此,量子点掺杂玻璃的制备与研究为光纤型量子点光电子器件(例如 PbSe 量子点掺杂的光纤放大器)的实际研制和应用,打开了一扇大门。

目前,人们的注意力主要放在制备 PbS 量子点玻璃上<sup>[11~13]</sup>,原因是 S 不易挥发(相比较 Se),从而可以得到浓度相对较高的量子点。但 PbS 量子点的荧光量子产率很低,所需的激励功率很大,缺陷明显。在 IV-VI 族半导体中,荧光产率比较高的是 PbSe 量子点,很合适用在量子点光纤放大器中<sup>[3]</sup>。国外有过一些用熔融法制备 PbSe 量子点硅酸盐玻璃的报道。例如:Chang 等<sup>[14]</sup>采用 PbSe 掺入到 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-K<sub>2</sub>O 基础玻璃配合料中,获得了 PbSe 量子点硼硅酸盐玻璃。此外,在磷酸盐玻璃(Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-AlF<sub>3</sub>)基底中,Kolobkova 等<sup>[9,15,16]</sup>采用 PbO 和 ZnSe 或 PbSe 代替 PbO 和 Se 粉,获得了具有一定浓度的 PbSe 量子点玻璃。以上这些工作都是通过采用一些较难挥发的 Se 的化合物(例如:ZnSe, PbSe 等)代替易挥发的 Se 粉,来制备得到具有一定浓度的 PbSe 量子点掺杂玻璃,其缺点是价格相对较贵,或者采用熔融温度较低(相对于硅酸盐玻璃)的磷酸盐玻璃作为基底,但其化学稳定性及机械性能相对较差。国内则没有相关报道。

本文采用高温熔融法,在钠硼铝硅酸盐玻璃配合料基础上,采用加入过量 Se 粉和加入还原剂 C 粉等方法,解决了 Se 粉较易挥发的问题。经过热处理,成功制备得到了含 PbSe 纳米晶体的硅酸盐玻璃。通过 X 射线衍射分析、透射电镜分析、近红外吸收光谱和荧光发射谱分析,确证了玻璃中生成的纳米晶体为量子点,并分析了其吸收峰和荧光发射峰。

## 2 实 验

采用熔融法制备 PbSe 量子点掺杂玻璃,参考文献<sup>[10,17]</sup>玻璃配方,经过多次配方修改和实验摸索,选用以 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, AlF<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O,

PbO 和 Se 为成分的钠硼铝硅酸盐玻璃,其基础玻璃组分质量分数为  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{B}_2\text{O}_3} : m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{ZnO}} : m_{\text{AlF}_3} : m_{\text{Na}_2\text{O}} = 58.7\% : 4.5\% : 4.0\% : 8.9\% : 2.2\% : 15.7\%$ 。其原料分别为 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbO 和 Se 粉,其中 AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 为化学纯试剂,其余均为分析纯试剂。其中 SiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为网络形成体,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO 为网络中间体,Na<sub>2</sub>O 为网络外体。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用来调节玻璃的形成能力,ZnO 有助于量子点合成,能减少硫族元素的挥发,能使玻璃中的量子点尺寸分布均一化<sup>[18]</sup>,Na<sub>2</sub>O 作为助溶剂,AlF<sub>3</sub> 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,并且作为量子点生长的有效晶核剂<sup>[19]</sup>。PbO 和 Se 作为 PbSe 量子点的引入体。其中加入了过量的 Se 粉是考虑到 Se 元素在高温下会被大量挥发,从而会减少 Se 元素在玻璃中的含量,同时在玻璃配合料中加入了一定量的碳粉,起还原作用,防止玻璃熔体中 Se 被部分氧化,从而减少了 Se 元素的挥发,提高了 PbSe 量子点在玻璃中的浓度。因此,加入过量的 Se 粉和加入一定量的碳粉都能提高 PbSe 量子点在玻璃中的浓度,两者结合,更能提高 PbSe 量子点在玻璃中的浓度。

首先将混合好的配合料搅拌均匀,取出后置于刚玉坩埚中,而后放入箱式电炉 1400 ℃ 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,玻璃呈浅棕色,此样品记为 G<sub>0</sub>,此时玻璃中应无 PbSe 晶体生成。接着分别在 500 ℃, 550 ℃, 600 ℃ 和 650 ℃ 热处理 5 h,加强 Pb<sup>2+</sup> 和 Se<sup>2-</sup> 离子扩散,样品分别记为 G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub>,经热处理后得到黑色不透明玻璃。

将制得的样品 G<sub>0</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 取一部分用玛瑙研钵研磨成粉末,采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪分析其样品的结晶情况和 PbSe 量子点晶粒大小,X 射线源为 Cu 靶 K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ )。将制得的样品 G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 取一部分用玛瑙研钵研磨成粉末,采用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300 kV 高分辨透射电子显微镜(TEM)分析其样品中 PbSe 量子点尺寸以及分布情况。将制得的等厚的片状样品 G<sub>0</sub>, G<sub>2</sub> 和 G<sub>3</sub>,采用日本岛津公司生产的 UV-3150 型紫外可见近红外分光光度仪测量其样品的近红外吸收谱(NIRAS)。UV-3150 型紫外可见近红外吸收光谱仪的测量范围为:900~2700 nm,扫描精度 1 nm。将制得的片

状样品  $G_0$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$ , 采用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLSP920 型荧光光谱仪测量其样品的荧光发射谱(PL Spectrum)。FLSP920 型荧光光谱仪测量范围为:1200~3500 nm, 扫描精度 1 nm, 激发波长为 1064 nm(采用  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG 激光器)。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 XRD 分析

图 1 为不同热处理温度条件下制得的 PbSe 量子点掺杂玻璃的 XRD 图谱。图中  $2\theta$  为相应的衍射峰所对应的衍射角。图 1(a)中样品  $G_0$  为未经热处理的玻璃样品, 从图中可以看出, 该样品出现了弱而窄的 PbSe 的(200)和(220)衍射峰, 根据 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>可得, 垂直于 PbSe 的(200)和(220)晶面方向晶粒的平均厚度分别为 37.7 nm 和 44.9 nm, 说明了未经热处理的玻璃样品中析出了少量 PbSe 晶体, 对于这一现象, 有以下几个可能原因: 1) 玻璃熔体冷却速度不够快, 在冷却过程中有少量晶体析出; 2) 在高温状态下, 玻璃熔体中的 PbSe 被部分挥发, 未溶解于玻璃熔体中, 在玻璃熔体倾倒冷却过程中, 少量挥发的 PbSe 会在玻璃表面冷却形成晶体。

样品  $G_1$  为经 500 °C 热处理后的玻璃样品, 从图 1(a)中可以看出, 样品  $G_1$  的衍射峰未发生明显的变化, 根据 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>可得, 垂直于 PbSe 的(200)和(220)晶面方向晶粒的平均厚度分别为

40.6 nm 和 48.9 nm, 说明了经过 500 °C 热处理 5 h 后, 玻璃中晶粒的形状大小和含量基本上无明显变化, 也说明了 500 °C 温度条件下  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Se}^{2-}$  离子不发生明显扩散, 从而不发生析晶现象。

图 1(b)中样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  分别为经 550 °C, 600 °C 和 650 °C 热处理后的玻璃样品, 从图中可以看出, 样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  仅出现 PbSe 晶体衍射峰, 但其衍射峰发生明显的变化, 尤其样品  $G_2$  与样品  $G_1$  之间的衍射峰发生了明显变化, 样品  $G_2$  衍射峰半峰全宽明显变宽。对于这一现象, 可用离子扩散原理解释, 当热处理温度达到 550 °C 时, 该基础玻璃中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Se}^{2-}$  离子发生明显扩散, 其扩散速度取决于玻璃熔体-界面条件, 也就是 PbSe 晶体-玻璃熔体之间的界面对结晶动力学和结晶形态有决定性影响, 包括玻璃熔体中的离子向相界面迁移和界面上的离子向玻璃熔体中扩散, 对于大尺寸 PbSe 晶粒, 其离子向玻璃熔体中迁移速度大于向相界面迁移速度, 因此, 玻璃熔体中少量的大尺寸 PbSe 晶粒, 经过热处理后, PbSe 晶粒逐渐消溶而变小。同时, 玻璃熔体中还会有大量新的小尺寸 PbSe 晶粒析出, 从而整体上降低了 PbSe 平均晶粒大小。并且样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  衍射峰随着热处理温度的增加, PbSe 衍射峰强度变强, PbSe 衍射峰半峰全宽变窄, 平均晶粒尺寸变大。结果表明, 当热处理温度大于等于 550 °C 时, 该基础玻璃中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Se}^{2-}$  离子发生明显扩散, 其玻璃中析出 PbSe 晶体。

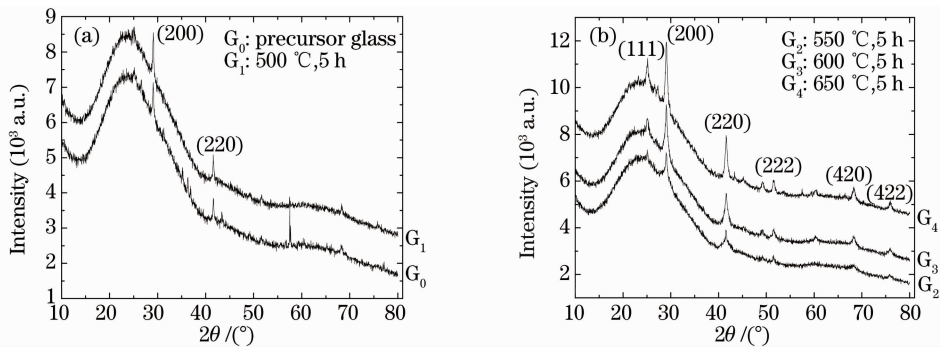


图 1 不同热处理条件下的 PbSe 量子点掺杂玻璃的 XRD 图谱。(a)样品  $G_0$  和  $G_1$ , (b)样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$   
Fig. 1 XRD patterns of PbSe QD-doped glass in different heat treatment conditions. (a) Sample  $G_0$  and  $G_1$ ,  
(b) sample  $G_2$ ,  $G_3$  and  $G_4$

根据 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>和图 1(b), 可以粗略计算得到垂直于各个晶面方向晶粒的平均厚度, 从而可以计算得到 PbSe 晶体的平均晶粒大小。其样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  中垂直于 PbSe 的各个晶面方向晶粒的平均厚度如图 2 所示。从图中可看出, 样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  曲线较为平坦, 其垂直于各个晶面方向晶

粒的平均厚度基本稳定在 6~9 nm ( $G_2$ ), 11~17 nm ( $G_3$ ) 和 16~22 nm ( $G_4$ ) 之间, 从而可以得到 PbSe 晶体的平均晶粒大小分别为 7.35 nm ( $G_2$ ), 13.8 nm ( $G_3$ ), 18.7 nm ( $G_4$ )。同时, 在考虑了微观应变的情况下, 其平均晶粒大小分别为 7.1 nm ( $G_2$ ), 10.0 nm ( $G_3$ ), 13.9 nm ( $G_4$ ), 均小于 PbSe 激

子玻尔半径(46 nm<sup>[21]</sup>)。结果表明,经过热处理后,玻璃样品中能析出 PbSe 量子点晶粒。并且随着热处理温度的升高,玻璃样品中 PbSe 量子点平均晶粒大小随之增加。

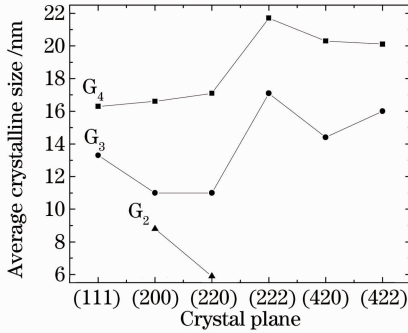


图2 样品 G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 的 PbSe 晶面晶粒的平均厚度  
Fig. 2 Average crystalline size of PbSe crystal plane on samples G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> and G<sub>4</sub>

### 3.2 TEM 分析

图3为热处理温度分别为 550 °C, 600 °C 和 650 °C 时样品 G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 的 TEM 图。其中图 3(d), (e) 和 (f) 为高倍放大率下的 TEM 图, 从图中可以清楚地看到颜色较深部分(黑圆点)出现晶格

结构, 并由前面分析的样品 G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 的 XRD 图中仅出现 PbSe 晶体可知, 此部分为 PbSe 晶体。

图 3(a), (b) 和 (c) 为低倍放大率下的 TEM 图, 从图中可以看到, 当热处理温度为 550 °C 时, 玻璃中出现分布较均匀的具有一定密度的球状 PbSe 量子点晶体, 其尺寸在 5~8 nm 之间, 平均尺寸约为 6 nm, 量子点体积与基底的体积比约为 1% [图 3(a)]。

随着热处理温度的升高, PbSe 量子点尺寸大小随之增加。由图 3 可知, 样品 G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 的 PbSe 量子点尺寸分别处于 7~11 nm 和 10~15 nm 之间, 平均尺寸约为 9 nm 和 13 nm, 其平均尺寸与前面 XRD 分析(在考虑了微观应变的情况下)得到的结果基本相符, 出现微小的差距是由于 XRD 平均尺寸分析精度相对较低引起的。并且随着热处理温度的升高, 玻璃中的 PbSe 量子点分布密度减小, 这是由于热处理过程是 Pb<sup>2+</sup> 和 Se<sup>2-</sup> 离子扩散的过程, 是两个小尺寸量子点合并为一个新的量子点和大的量子点吞并小的量子点的过程<sup>[22,23]</sup>, 通过提高热处理温度来加强 Pb<sup>2+</sup> 和 Se<sup>2-</sup> 离子扩散, 加速小尺寸量子点合并, 从而使玻璃中的 PbSe 量子点密度减小, 尺寸变大。

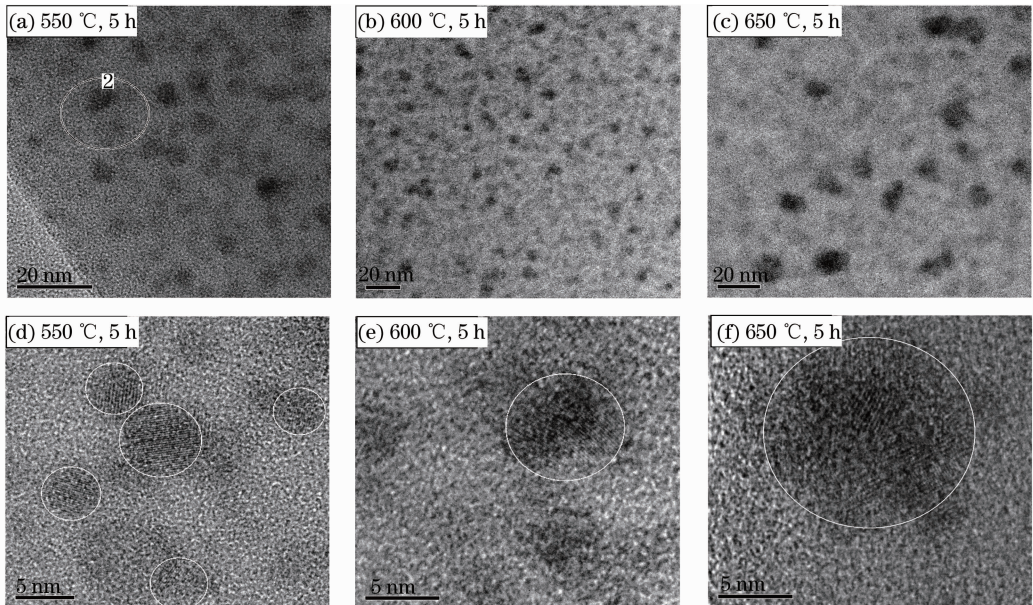


图3 不同热处理温度条件下的 PbSe 量子点(黑圆点)掺杂玻璃的 TEM 图

Fig. 3 TEM micrograph of PbSe QD (dark dot)-doped glass with different heat treatment temperatures

### 3.3 近红外吸收谱分析

图4为未经热处理和经 550 °C, 600 °C 热处理 5 h 后的玻璃样品的吸收谱。从图中可以看出, 在 900~2700 nm 波长范围内, 样品 G<sub>0</sub> 未出现吸收峰, 吸收谱信号较平坦, 而样品 G<sub>2</sub> 和 G<sub>3</sub> 分别在 1566 nm 和 2190 nm 波长处出现明显的吸收峰, 吸

收谱信号具有一定陡峭, 其中 900~1100 nm 范围出现抖动, 这是由仪器本身缺陷所致。由前面 XRD 分析可知, 与未热处理的玻璃相比, 经热处理的玻璃中仅合成了 PbSe 量子点晶体, 并且结合图 4 可知, 样品 G<sub>2</sub> 和 G<sub>3</sub> 的吸收谱由 PbSe 量子点引起的, 其 PbSe 量子点的吸收谱与 Chang 等<sup>[14]</sup> 报道的结果一

致。并且随着热处理温度的升高, PbSe 量子点的吸收峰值波长出现红移。平均尺寸为 6 nm 和 9 nm 的 PbSe 量子点掺杂玻璃分别在 1566 nm 和 2190 nm 处出现吸收峰(表 1), 从而显示了 PbSe 量子点的量子尺寸效应。

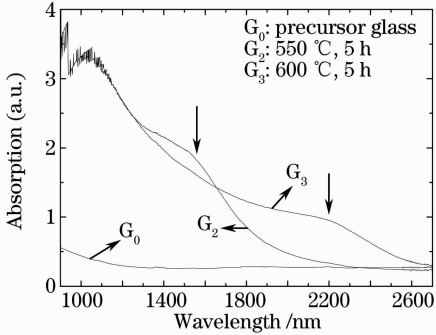


图 4 样品  $G_0$ ,  $G_2$  和  $G_3$  的近红外吸收谱

Fig. 4 Near-infrared absorption spectra of samples

$G_0$ ,  $G_2$  and  $G_3$

### 3.4 荧光发射谱分析

图 5 为不同热处理条件下的 PbSe 量子点玻璃的光致发光(PL)谱。图中 2129 nm 和 3188 nm 波长处出现的窄峰为激励光(1064 nm)的倍频光, 2646 nm 处的尖峰为仪器中光栅缺陷所致。由图可见, 未经热处理的样品  $G_0$  没有荧光辐射。经过热

处理后, 样品  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  均出现了不同强度的 PL 单幅射峰, 峰值强度最大的是  $G_3$ , 其次是  $G_2$ , 最小的是  $G_4$ 。PL 谱大致呈左右对称的形状, 谱线平滑, 其峰值分别位于 1676 nm( $G_2$ ), 2210 nm( $G_3$ ) 和 2757 nm( $G_4$ )(表 1), 呈现随热处理温度升高而峰值波长红移的现象。样品  $G_2$ ,  $G_3$  的 PL 谱在长波长区域有一拖尾, 但样品  $G_4$  没有长拖尾。PL 峰值波长随着热处理温度的升高而出现的红移, 与吸收谱峰的红移现象一致。此外, 随着热处理温度的升高, PL 峰的半高全宽(FWHM)也随之增加, 其值分别为 275 nm, 506 nm 和 808 nm(表 1)。说明了随着热处理温度的升高, 量子点粒度分布范围变宽。

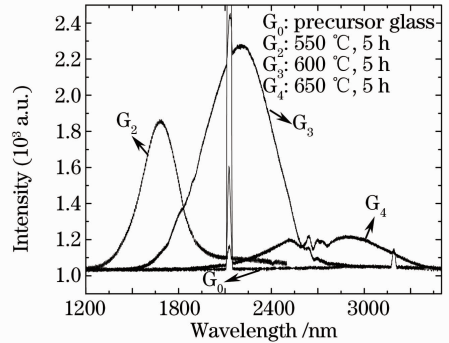


图 5 样品  $G_0$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  和  $G_4$  的荧光发射谱

Fig. 5 PL spectra of samples  $G_0$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  and  $G_4$

表 1 PbSe 量子点掺杂玻璃的光学特性

Table 1 Optical properties of the PbSe QD-doped glass

Sample	Heat-treatment temperature / °C	Average size / nm	Absorption peak wavelength / nm	PL peak wavelength / nm	FWHM / nm	Stokes shift / nm
$G_2$	550	6	1566	1676	275	110
$G_3$	600	9	2190	2210	506	20
$G_4$	650	13	—	2757	808	—

## 4 讨 论

### 4.1 热处理温度对辐射峰强度的影响

由图 5 可知, 样品  $G_3$  出现最强 PL 辐射峰, 此时对应的热处理温度为 600 °C。当高于或低于该温度时, PL 辐射峰均降低。对于样品  $G_2$ , 即在量子点尺寸较小(小于 10 nm)的情况下, 可能是由于随着热处理温度的升高, 量子点晶体析出增多, 从而使得荧光强度增强; 也可能是由于随着热处理温度的增加, 量子点尺寸增大, 其比表面积减小, 从而降低了表面积对发光性能的影响, 减弱了非辐射俄歇复合<sup>[24]</sup>, 从而使得荧光辐射强度增强。对于样品  $G_4$ , 即在量子点尺寸较大(大于 10 nm)的情况下, 随着热处理温度的增加, 量子点尺寸增大, 使得量子点限域

效应大大减弱, 形成激子的概率减小, 从而使得荧光辐射强度减弱。因此, 样品  $G_3$  出现了最强的 PL 辐射峰。

### 4.2 热处理温度对量子点尺寸的影响

在常规的通信波带, 光纤放大器需要在 1550 nm 附近有辐射, 因此, 图 5 中的样品  $G_2$  应为最佳, 其对应的热处理温度为 550 °C。并且随着热处理温度的升高, 量子点尺寸随之变大, PL 峰的 FWHM 也随之增加。这是由于热处理过程是  $Pb^{2+}$  和  $Se^{2-}$  离子扩散的过程, 是两个小尺寸量子点合并为一个新的量子点和大的量子点吞并小的量子点的过程<sup>[22, 23]</sup>, 通过提高热处理温度来加强  $Pb^{2+}$  和  $Se^{2-}$  离子扩散, 大量子点不断吞并小的量子点而长大, 小量子点则消失, 使得玻璃中的量子点尺寸逐渐

增大。由于玻璃中本身 PbSe 分布存在不均匀性, PbSe 分布较密的地方,  $Pb^{2+}$  和  $Se^{2-}$  离子之间的距离较短, 扩散较快, 量子点尺寸较大<sup>[11]</sup>, 随着热处理温度的升高,  $Pb^{2+}$  和  $Se^{2-}$  离子扩散速度变大, 这种量子点尺寸分布不均性就越大, 使得玻璃中的量子点尺寸分布范围变宽, 因此, PL 峰的 FWHM 变宽。

#### 4.3 量子点尺寸对斯托克斯频移的影响

由表 1, 样品  $G_2, G_3$  的 PL 峰相对于吸收峰有一定的频移(斯托克斯频移), 频移量分别为 110 nm ( $G_2$ ) 和 20 nm ( $G_3$ )。随着热处理温度的升高, 量子点尺寸增大, 斯托克斯频移量减小, 这种现象 Silva 等<sup>[10]</sup>也曾有过报道。此现象可用久保(Kubo)理论<sup>[25]</sup>来解释, 即当粒子尺寸进入到纳米量级时, 由于量子尺寸效应使原来大块金属的准连续能级产生离散现象, 并且提出了相邻电子能级间隔和颗粒直径的关系<sup>[25]</sup>:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto V^{-1}, \quad (1)$$

式中  $\delta$  为能级间隔;  $N$  为一个纳米粒子的总导电电子数;  $V$  为纳米粒子的体积;  $E_F$  为费米能级。当粒子为球形时, 即随着粒径的减小, 能级间距增大。因此, 随着热处理温度的升高, 量子点尺寸增大, 从而导致相邻两能级间间隔减小, 使得 PL 峰两能级间间隔与吸收峰两能级间间隔差距缩小, 即斯托克斯频移量减小。

#### 4.4 量子点尺寸对 PL 峰值波长的影响

PbSe 量子点尺寸可通过 Brus<sup>[26]</sup> 公式计算, 也可用以下形式略有不同的方程<sup>[27]</sup> 计算:

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

式中  $D$  是 PbSe 量子点的有效直径;  $E_g(D)$  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, 其值为 0.25 eV。方程(2)中的第一项为 PbSe 块状材料的带隙能, 第二项中包含了量子受限项( $\propto D^{-2}$ )、电子-空穴间库仑作用项( $\propto D^{-1}$ )和常数项。取 PL 峰值波长能量为  $E_g(D)$ , 可得 PL 峰值波长随 PbSe 量子点平均尺寸的变化关系, 如图 6 所示。图中实线为方程(2)的理论计算值, 离散点为实测的结果。由图 6 可见, 实验与理论计算值相当吻合。

通过本方法制备的 PbSe 量子点掺杂玻璃的 PL 峰的 FWHM 较宽, 这个特点 Chang 等<sup>[14]</sup> 也报道过。较宽的 PL 峰的 FWHM 为今后实现宽带光

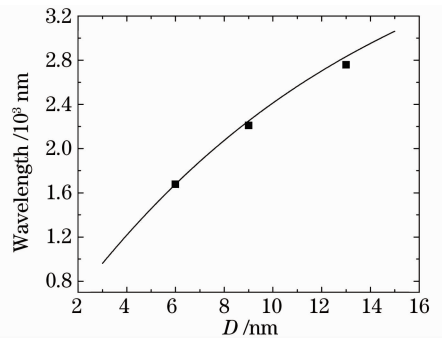


图 6 PL 峰值波长随 PbSe 量子点平均尺寸的变化  
Fig. 6 PL-peak wavelength as a function of average size of PbSe QD

纤放大器提供了基础保证。

本文熔融法制备 PbSe 量子点玻璃的缺点是量子点的浓度不高, 其体积比约为 1%。对于一个有足够增益的量子点光纤放大器, 量子点的体积比应在 1~2% 或更高<sup>[4]</sup>。

## 5 结 论

本文用熔融法在钠硼铝硅酸盐玻璃 ( $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-ZnO-AlF_3-Na_2O$ ) 中成功合成了 PbSe 量子点晶体, 合成的 PbSe 量子点具有分布较均匀、不团聚等特点。通过改变热处理条件(热处理温度、热处理时间), 可改变玻璃中生成的 PbSe 量子点尺寸。当热处理温度高于 550 °C 时, PbSe 量子点的尺寸增加、数密度变小。当热处理温度低于 500 °C 时, 没有量子点形成。制备的 PbSe 量子点玻璃有强的荧光辐射, 荧光峰值波长与量子点尺寸密切相关。当量子点平均尺寸为 6 nm 时, 荧光峰值波长位于 1676 nm。

## 参 考 文 献

- 1 Y. B. Lu, P. L. Chu, A. Alphonse *et al.*. A 105-nm ultrawide-band gain-flattened amplifier combining C- and L-band dual-core EDFAs in a parallel configuration[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2004, **16**(7): 1640~1642
- 2 Chen Shuang, Feng Ying, Wang Ling. Design of large-mode-area rare earth doped fiber for high power coiled fiber amplifier[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(8): 671~674
- 3 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
- 4 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
- 5 Wei Quanxiang, Ren Zhengwei, He Zhenhong *et al.*. Evolution of surface morphology and photoluminescence characteristics of 1.3  $\mu$ m In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs quantum dots grown by molecular

- beam epitaxy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(1): 52~55
- 6 Li Shuwei, KoiKe Kazuto. Photoluminescence characterization of vertically stacked InAs quantum dots[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1): 443~446  
李树玮, 小池一步. 垂直堆垛 InAs 量子点的光学性质[J]. 中国激光, 2004, **31**(1): 443~446
- 7 Ye Hui, Xu Yuhuan, J. D. Mackenzie. Study of semiconducting ferroelectric SbSI quantum dot composites and its optical properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1507~1512  
叶 辉, Xu Yuhuan, J. D. Mackenzie. 铁电半导体碘化铟量子点复合材料及其光学性能的研究[J]. 光学学报, 2002, **22**(12): 1507~1512
- 8 Liu Bingcan, Tian Qiang, Wu Zhenglong. Photoluminescence excitation spectra and absorption spectra analysis of CdSeS quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 683~686  
刘炳灿, 田 强, 吴正龙. CdSeS 量子点的光吸收谱亚结构和光致发光激发谱分析[J]. 光学学报, 2005, **25**(5): 683~686
- 9 E. V. Kolobkova, A. A. Lipovskii, V. D. Petrikov *et al.*. Fluorophosphate glasses containing PbSe quantum dots[J]. *Glass Phys. Chem.*, 2002, **28**(4): 246~250
- 10 R. S. Silva, P. C. Morais, A. M. Alcalde *et al.*. Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass[J]. *J. Non-Crys. Solids*, 2006, **352**(32~35): 3522~3524
- 11 P. M. Naves, T. N. Gonzaga, A. F. G. Monte *et al.*. Band gap energy of PbS quantum dots in oxide glasses as a function of concentration[J]. *J. Non-Crys. Solids*, 2006, **352**(32~35): 3633~3635
- 12 S. Joshi, S. Sen, P. C. Ocampo. Nucleation and growth kinetics of PbS quantum dots in oxide glass: spectroscopic and microscopic studies in the dilute range[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(11): 4105~4110
- 13 Huang Wei, Chi Yingzhi, Wang Xi *et al.*. Tunable infrared luminescence and optical amplification in PbS doped glasses[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(7): 2518~2520
- 14 J. Chang, C. Liu, J. Heo. Optical properties of PbSe quantum dots doped in borosilicate glass[J]. *J. Non-Crys. Solids*, 2009, **355**(37-42): 1897~1899
- 15 V. G. Melekhin, E. V. Kolobkova, A. A. Lipovskii *et al.*. Fluorophosphate glasses doped with PbSe quantum dots and their nonlinear optical characteristics[J]. *Glass Phys. Chem.*, 2008, **34**(4): 351~355
- 16 A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3406~3408
- 17 N. F. Borrelli, D. W. Smith. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass[J]. *J. Non-Crys. Solids*, 1994, **180**(1): 25~31
- 18 C. Liu, J. Heo, X. H. Zhang *et al.*. Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses[J]. *J. Non-Crys. Solids*, 2008, **354**(2~9): 618~623
- 19 Huang Guangfeng. Study on process and properties of PbS quantum dot-nonlinear optical glass prepared by melting method[D]. Hunan: Central South University, 2006. 46~49  
黄光峰. 熔融法制备含 PbS 半导体量子点非线性光学玻璃的工艺技术与性能研究[D]. 湖南: 中南大学, 2006. 46~49
- 20 Cong Qiuzi. Polycrystalline planar XRD[M]. Beijing: Science Press, 1997. 89~91  
丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 89~91
- 21 I. Kang, F. W. Wise. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots[J]. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 1997, **14**(7): 1632~1646
- 22 Yu Fengbin, Chen Fuyi, Jie Wangqi. Preparation of CdS semiconductor nanocrystalline and spectral properties [J]. *Functional Mater.*, 2006, **37**(11): 1835~1837  
余凤斌, 陈福义, 介万奇. CdS 半导体纳米晶的生长及其光谱研究[J]. 功能材料, 2006, **37**(11): 1835~1837
- 23 N. O. Dantas, F. Qu, A. F. G. Monte *et al.*. Optical properties of IV-VI quantum dots embedded in glass: Size-effects [J]. *J. Non-Crys. Solids*, 2006, **352**(32-35): 3525~3529
- 24 V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch *et al.*. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots[J]. *Science*, 2000, **287**(5455): 1011~1013
- 25 Wang Yongkang, Wang Li. Nano-materials science and technology[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2002. 7~8  
王永康, 王 立等. 纳米材料科学与技术[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2002. 7~8
- 26 L. Brus. Electronic wave-functions in semiconductor clusters: experiment and theory[J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(12): 2555~2560
- 27 G. Allan, C. Delerue. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(24): 245321