PMMA 基底 CdSe 量子点光纤材料的制备及其光谱

程 成 王孙德* 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 塑料光纤在成本、光纤到户和短距离通信等方面与石英光纤相比具有优越性。在塑料光纤基底中掺入某些光放大介质(如量子点),可以制备出塑料光纤放大器。目前,对于量子点掺杂的塑料光纤材料的光学性能的研究还很少。报导了一种以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基底的 CdSe 量子点光纤材料 CdSe/PMMA。紫外-可见-近 红外吸收谱以及荧光辐射谱测量表明,制备的 CdSe 量子点的尺寸单分散性较好,CdSe/PMMA 的发射峰比 CdSe 的发射峰宽,其半峰全宽加宽了约 10 nm。在波长为 473 nm 的激光持续照射下,CdSe/PMMA 的荧光辐射强度不 断增强,约 12 h 后发光强度趋稳,峰值强度增加约 1 倍,同时,荧光峰值波长出现蓝移,约 25 nm,没有回复现象。 由于 CdSe/PMMA 具有强荧光辐射和宽光谱的特点,因此有可能是一种较为理想的宽光谱光纤基底材料。

关键词 材料;纤芯基底材料;CdSe量子点;聚甲基丙烯酸甲酯;荧光增强;蓝移

中图分类号 TN244 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0316002

Preparation and Spectra of CdSe-Quantum-Dot-Doped PMMA Fiber Materials

Cheng Cheng Wang Sunde Ma Dewei

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

Abstract Plastic fiber has advantages over the conventional quartz fiber on respect of cost, fiber to the home application and short-distance communications. The plastic fiber amplifier can be gotten by doping the optical gain media such as quantum dots (QD) into plastic fiber. However, there is few study reported on the QD-doped plastic fiber. CdSe QD doped PMMA fiber material (CdSe/PMMA) is prepared. The UV-vis-near-infrared spectrum shows a narrow-size distribution of the CdSe QD in the CdSe/PMMA. The photoluminescence (PL) spectrum of the CdSe/PMMA is widen (about 10 nm) compared with the plain CdSe QD. Irradiated by a 473 nm laser for about 12 h, the PL peak intensity of the CdSe/PMMA is enhanced (about 1 time), and the peak wavelength shows a blue shift with 25 nm. Obtained results suggest that the CdSe/PMMA may be available fiber materials used as broadband amplifiers in the future.

Key words materials; fiber core materials; CdSe quantum dot; PMMA; fluorescence enhancement; blue shift OCIS codes 160.2290; 160.4670; 140.3280; 140.3510

1 引

言

随着光通信产业的发展,光纤作为光信号的传 输介质,起着信息高速公路的作用。塑料光纤相对 于石英光纤,具有柔韧性好、易耦合、数值孔径大、重 量轻和成本低等优点^[1]。在未来的短距离光通信领 域中,塑料光纤将发挥越来越大的作用。目前光纤放大器中主要以有机染料或稀土元素作为掺杂物质^[2]。Ken Kuriki等^[1]曾报导了不同天然元素掺杂的塑料光纤放大器和光纤激光器的性能。天然元素 掺杂以及各种串接技术的发展使光纤放大器的性能

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,博士生导师,主要从事纳米晶体量子点、量子点光纤放大器和量子点光纤激 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: wangsunde@yeah.net

收稿日期: 2010-06-10; 收到修改稿日期: 2010-07-14

得到了极大的提高^[3~5]。但是,常规光纤放大器经 过十多年的发展之后,天然元素的应用潜力已达到 了极限。近年来,人工半导体量子点材料引起了人 们的注意。由于量子点尺寸较小,因此它们具有许 多体材料没有的新颖的物理和化学性能,如表面效 应、量子尺寸效应等^[6]。通过改变量子点的尺寸,可 以获得不同发射峰值波长的量子点^[7],例如通过选 取不同的纳米晶如 CdSe,PbS,PbSe 或其组合,可以 覆盖从可见光到中红外光的全波带通信^[8]。这使量 子点在光电子器件方面具有非常重要的应用前景。 研究表明量子点掺杂的光纤放大器比常规光纤放大 器具有更优异的性能^[8]。

CdSe体材料的室温带隙宽度为 1.74 eV^[9], CdSe量子点是光电子器件(例如发光二极管、太阳 能电池和非线性光学材料等^[10,11])的理想材料。 Murray等^[12]提出了一种高温有机合成 CdSe量子 点的方法,采用三辛基氧化磷(TOPO)或十八烯 (ODE)为有机溶剂,得到了均匀分散的 CdSe量子 点。Peng^[13~16]课题组通过改变 Cd 先驱体等方法 制备了高质量的 CdSe量子点。以上这些方法都需 要采用三辛基氧化磷(TOPO)等有毒且稳定性差的 有机物,制备过程繁琐。由于液体石蜡无毒,在空气 中十分稳定,实验操作相对容易,而且价格便宜,因 此本文采用液体石蜡作为 Cd,Se 先驱体的有机 溶剂。

将半导体量子点掺入塑料光纤材料后,它们的 光学性能将会有较大的改变。通过掺杂其它的材 料,人们可以制备出塑料光纤放大器。目前,对于掺 杂量子点塑料光纤的光学特性的研究较少。 Khanna 等^[17]报导了直接在 PMMA 溶液中加入不 同的比例的 Cd/Se 前驱体,制备出 CdSe/PMMA 量 子点材料。Liu 等^[18,19]采用 CdSe/ZnS 核壳结构量 子点与 PMMA 基体复合,制备了 CdSe 量子点光纤 材料。在实验中,为了探究 PMMA 对 CdSe 的影 响,采用有机合成的 CdSe 量子点作为掺杂源直接 加入到 PMMA 溶液中,没有对 CdSe 包覆 ZnS。所 得到的光致荧光谱测试表明塑料光纤材料的发射峰 值波长产生了蓝移,量子点光谱变宽,并且随着光照 时间的增加,光纤材料的荧光强度增强。徐飞等[20] 报道在激光照射下,CdSe/PMMA 复合材料粒子发 光不断增强且有稍许红移,这与我们观察到的现象 不同。还可以通过掺杂不同尺寸的 CdSe 量子点, 来获得特定波长的发射谱。而且该方法克服其它方 法制备的量子点光纤材料介质浓度低,掺杂成分单 一的缺点。相对而言,CdSe/PMMA 是一种比较理想的光纤放大器的光纤基底材料。

2 实 验

2.1 化学原料

硒粉,化学纯;氧化镉(CdO),分析纯;液体石 蜡,化学纯;油酸,化学纯;甲基丙烯酸甲酯 (MMA),化学纯;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯; 甲醇,分析纯;丙酮,分析纯;正己烷,分析纯。

2.2 CdSe 量子点的制备

取 2 ml 油酸和 8 ml 液体石蜡放入三口烧瓶 1 中,加入 0.26 g CdO 粉末,加热到 190 ℃,充分溶 解,在 190 ℃下保温备用。取 20 ml 液体石蜡,放入 另一个三口烧瓶 2,加入 0.032 g Se 粉,快速搅拌 下,加热到 240 ℃,充分溶解后,保持 240 ℃温度备 用。在烧瓶 1 中取 5 ml 的反应液体,迅速加入到烧 瓶 2 中。反应 5 min 后取出 5 ml 反应液体,快速注 入到甲 醇和丙酮 的 混合液,冷却,静置,标记为 NO.1。同上,在反应进行到 25 min,45 min 时分别 取出 5 ml 反应混合液,注入到甲醇和丙酮的混合液 中,淬灭反应,分别标记为 NO.2,NO.3。将 3 个样 品离心后,去掉下层沉淀。重复用甲醇和丙酮清洗 两次后,溶于正己烷中,待测。最终获得了不同反应 时间条件下的 3 个样品:NO.1(5 min),NO.2 (25 min),NO.3(45 min)。

2.3 CdSe/PMMA 复合材料的制备

在烧瓶中加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)和偶氮 二异丁腈(AIBN)制得 PMMA 溶液。在强搅拌下 将上述制备的 NO.1,NO.2,NO.3量子点分别加入 PMMA 溶液中,并各自升温至 90 ℃,在 90 ℃下预 聚 15 min,使其达到一定粘度,冷却至室温。将预 聚合的粘液注入模具,在 60 ℃下进一步聚合至透明 固体,脱模得到 CdSe/PMMA 光纤材料,分别标记 为 A,B,C 样品。

2.4 实验测量

采用日本岛津公司生产的 UV-3150 型 UV-vis 分光光度仪对样品的吸收光谱进行了测量。UV-3150 型吸收谱仪的光谱测量范围为:400~ 3200 nm,扫描精度 1 nm。采用英国 Edinburgh Instruments公司生产的 FLSP920 型荧光光谱仪 (Photoluminescence Spectrum, PL Spectrum)对样 品进行了测量。FLSP920 型荧光光谱仪波长测量 范围为:300~900 nm,扫描精度 1 nm,激发波长为 473 nm(采用 Nd³⁺:YAG 激光器)。

3 结果与分析

3.1 吸收谱分析

图 1 给出了 CdSe 量子点样品 NO. 1, NO. 2, NO. 3 的吸收谱,图 2 给出了 CdSe/PMMA 材料的 样品 A,B,C 的吸收谱。样品 NO. 1, NO. 2, NO. 3 的第一吸收峰分别为:528,541,548 nm;样品 A,B, C 的第一吸收峰分别为:528,541,546 nm。CdSe 量 子点的吸收峰值波长和掺入 PMMA 基体材料中的 CdSe 量子点的吸收峰值波长相比,没有发生明显改 变。随着反应时间的延长,CdSe 量子点尺寸会逐渐 增大。将 CdSe 吸收谱与文献[21]的 CdSe 吸收谱 对比可知,所制备的量子点尺寸有较好的单分散性。 由经验公式^[22],可计算出量子点的尺寸大小

 $D = 1.6122 \times 10^{-9} \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \lambda^3 +$

1.6242×10⁻³λ²-0.4277λ+41.57,(1) 式中 D 为 CdSe 量子点的直径,λ 为吸收光谱中第 一吸收峰波长峰位。将第一吸收峰波长λ分别代入 公式,计算出样品 NO.1,NO.2,NO.3 的粒径为 2.72,2.87,3.01 nm。



图 1 溶于正己烷中的 CdSe 量子点的吸收谱 Fig. 1 UV-vis-absorption spectra of the plain CdSe QD in n-hexane





3.2 发射谱分析

图 3 给出了 CdSe 量子点样品 NO. 1, NO. 2, NO. 3 的发射谱,图 4 给出了 CdSe/PMMA 材料的 样品 A,B,C 的发射谱。样品 NO. 1, NO. 2, NO. 3 的发射峰分别为:567,587,595 nm;样品 A,B,C 的 发射峰为:539,559,572 nm。可以看出 PMMA 基 底样品中发射峰值波长有蓝移现象,而且荧光谱发 生展宽,半峰全宽加宽约 10 nm。例如:样品 NO. 2 中 CdSe 半峰全宽为 26 nm,样品 B 中 CdSe 半峰全 宽为 38nm;(样品 NO. 2 和样品 B 中为相同 CdSe 量子点),发射谱的对称性有了很好的提高。对于上 述现象,可以作如下的解释。



图 3 溶于正己烷中的 CdSe 量子点荧光发射谱 Fig. 3 Photoluminescence(PL)spectra CdSe QD



图 4 CdSe/PMMA 的 PL 荧光发射谱

Fig. 4 PL spectra of the CdSe/PMMA

可以认为这是量子点的量子尺寸效应和光氧化 作用共同影响的结果。在激光照射下,量子点表面 发生了光氧化反应,量子点表面被钝化,使得 CdSe 量子点尺寸减小。有可能导致这种现象的光氧化反 应为^[23]

 $CdSe + O_2 h_2 Cd^{2+} + SeO_2.$ (2) 在一定波长的激光照射下,量子点表面的缺陷被氧

化。量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到某一数值

时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能 级或者能隙变宽的现象。单色光氧化量子点时,量 子点尺寸有一最小值,要进一步氧化量子点需要更 短波长的单色光。在 CdSe/SiO2 体系的光刻过程 中,一定波长的单色激光光刻较大的纳米粒子后,最 终获得的尺寸是一定的。在实验中并没有发现这一 现象。在连续单色激光照射后,发射峰的位置没有 发生进一步的移动。对于这一点,有以下几个可能 原因:1)量子点的尺寸变小,量子尺寸效应明显,单 色激光不能对粒子进一步氧化;2)PMMA 聚合物致 密性较好,CdSe 量子点没有和空气持续接触,材料 中氧气不够,光纤材料已经不能进一步进行光氧化 反应。

3.3 延长激光照射时间后的发射谱分析

图 5 给出了在激光持续照射约 1 h 后,以 PMMA 为基底的 CdSe 光纤材料的荧光发射光强 加强的现象。表1给出了样品 A 在 473 nm 激光照 射下的荧光光强随时间的变化。Area 表示样品的 荧光谱线对波长的积分值,λ,表示荧光光谱主峰对 应的波长, Intensity 表示主峰的光谱强度值。结合 图 5 和表 1,可见随着光照时间的增加,A 样品的荧 光光强增强。光照 60 min 后,A 样品的荧光光谱比 1 min 时的光强增强了约 25%,光强谱线对波长的 积分值从 8889.42 增大到 10744.125,半峰全宽从 25.46 nm 增大到 33.45 nm,峰值波长稳定在 540 nm。此外,也发现在单色光持续照射约 12 h 后,A样品的发射峰值波长没有进一步的蓝移,保持 在 540 nm 附近。在样品 B 和样品 C 中也观察到上 述相似现象,结果可查看图 6,7 和表 2,3。上述现 象与文献「24,25]报道的 CdSe/ZnS 量子点在激光 照射下荧光发射谱增强的现象相一致。荧光强度在 光照后增强的现象对于光纤放大器中是有利的,这 个现象能够对信号进行更高效的放大。对于上述现 象,做如下解释。

量子点的发光强弱主要取决于辐射复合过程和 非辐射复合过程两者竞争的结果。将 CdSe 量子点 掺入到 PMMA 后,CdSe 量子点的表面被 PMMA 基底材料包覆,在光照条件下,量子点表面被钝化, 有效地减少非辐射复合中心,从而抑制非辐射复合 过程,提高量子点发光强度。量子点表面钝化的结 果会使得量子点的尺寸变小,根据量子尺寸效应,样 品A,B,C 的发射峰值波长的蓝移证实了这一现象。



图 5 样品 A 在 473nm 激光照射下的荧光光强 随时间的变化

- Fig. 5 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample A irradiated by a 473 nm laser with different irradiation time
 - 表 1 样品 A 在 473 nm 激光照射下的荧光光强 随时间的变化

Table 1 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample A irradiated by a 473 nm laser

Radiated time /min	1	20	40	60
Area	8889.42	9682.715	9984.15	10744.125
$\lambda_{\rm p}/nm$	538.45	540.63	541.36	539.54
Intensity (a.u.)	120	140	144	159



图 6 样品 B 在 473 nm 激光照射下的荧光光强 随时间的变化

Fig. 6 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample B irradiated by a 473 nm laser with different irradiation time

表 2 样品 B 在 473 nm 激光照射下的荧光光强 随时间的变化

Table 2 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample B irradiated by a 473nm laser

Radiated time /min	1	20	40	60
Area	45330.935	46653.455	50054.14	51547.02
$\lambda_{\rm p}/nm$	558.74	557.66	558.74	559.83
Intensity (a.u.)	846	870	923	956





- Fig. 7 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample C irradiated by a 473 nm laser with different irradiation time
 - 表 3 样品 C 在 473 nm 激光照射下的荧光光强 随时间的变化
- Table 3 Enhanced PL intensities of the CdSe/PMMA for the sample C irradiated by a 473 nm laser

Radiated time /min	1	20	40	60
Area	14392.89	15580.39	15776.8	15885.43
$\lambda_{\rm p}/nm$	569.54	571.34	571.13	571.69
Intensity	281	309	317	321
(a.u.)	201	303	517	521

4 结 论

本文在液体石蜡基底中,成功制备出了 2.5~ 3.1 nm 直径的 CdSe 量子点。掺入 PMMA 塑料光 纤材料后,发现 PMMA 基底材料能很好修饰量子 点表面缺陷。由于量子尺寸效应和光氧化作用,在 波长为 473 nm 单色光持续照射约 12 h后,塑料光 纤材料的荧光光强增强,增强约 1 倍,荧光强度最终 趋于稳定。荧光发射峰值波长产生蓝移,蓝移量约 为 25 nm,并最终稳定。在 PMMA 材料中,CdSe 量 子点的荧光谱加宽,其半峰全宽加宽约 10 nm。由 于 CdSe/PMMA 材料具有强的荧光辐射和宽的荧 光发射谱,因此,它有可能是一种较为理想的宽光谱 光纤基底材料。

参考文献

- 1 Ken Kuriki, Yasuhiro Koike. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes [J]. Chem. Rev., 2002, 102(6): 2347~2356
- 2 Zhou Lei, Ning Jiping, Zhang Weiqing *et al.*. All-fiber high power Er/Yb Co-doped double clad fiber amplifier[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(7): 1880~1885
 - 周 雷, 宁继平, 张蔚青 等. 全光纤高功率 Er/Yb 共掺双包层

光纤放大器[J]. 中国激光, 2009, 36(7): 1880~1885

3 Liu Mingchun, Liu Yange, Feng Shaoqi *et al.*. Generation mechanism of comb-like waves in multi-longitudinal mode laser diode-pumped Raman fiber amplifier [J]. Acta Optica Sinica, 2009, **29**(12): 3467~3472

刘明春,刘艳格,冯少奇等.多纵模半导体激光抽运的拉曼光纤放大器中梳状波产生机理研究[J].光学学报,2009,**29**(12):3467~3472

4 Zhao Xiaojun, Wu Bo, Yang Zehou *et al.*. Theoretical research of pulse pumped Yb-doped pulse fiber amplifier[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(8): 2225~2231

赵晓军,伍 波,杨泽后等.脉冲抽运掺镱脉冲光纤放大器理论研究[J]. 光学学报,2009,**29**(8):2225~2231

- 5 Zhou Pu, Liu Zejin, Ma Yanxing *et al.*. Simulation and experimental investigation on coherent beam combination of two fiber amplifiers based on stochastic parallel gradient descent algorithm[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(2): 431~436 周 朴, 刘泽金, 马阎星 等. 随机并行梯度下降算法模拟两路光 纤放大器相干合成与实验研究[J]. 光学学报, 2009, 29(2): 431~436
- 6 Peng Z. A., Peng X. G.. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (7): 1389~1395
- 7 Peng X. G., Manna L., Yang W. D. *et al.*. Shape control of CdSe nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, **404**: 59~61
- 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].

程 成,张 机,半导体钢米晶体 PbSe 童子点光针放天器[J]. 物理学报,2006,55(8):4139~4144

- 9 Liping Liu, Qing Peng, Yadong Li. Preparation of CdSe quantum dots with full color emission based on a room temperature injection technique[J]. Chem., 2008, 47(11): 5022~5028
- 10 A. V. Firth, S. W. Haggata, P. K. Khanna *et al.*. Production and luminescent properties of CdSe and CdS nanoparticle-polymer composites[J]. J. Lumin., 2004, **109**(3-4): 163~172
- 11 G. X. Wang, M. S. Park, H. K. Liu *et al.*. Synthesis and characterization of one-dimensional CdSe nanostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(19): 193115
- 12 Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G.. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites[J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115(19): 8706~8715
- 13 Peng X. G., Wickham J., Alivisatos A. P.. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "focusing" of size distributions[J]. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(21): 5343~5344
- 14 Peng Z. A., Peng X.. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(1): 183~184
- 15 Lianhua Qu, Z. Adam Peng, Xiaogang Peng. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals[J]. Nano Lett., 2001, 1(6): 333~337
- 16 Yongcheng Liu, Myeongseob Kim, Yunjun Wang et al.. Highly luminescent, stable, and water-soluble CdSe/CdS core-shell dendron nanocrystals with carboxylate anchoring groups [J]. Langmuir, 2006, 22(14): 6341~6345
- 17 P. K. Khanna, Priyesh More, B. G. Bharate *et al.*. Studies on light emitting CdSe quantum dots in commercial polymethylmethacrylate[J]. J. Lumin., 2010, **130**(1): 18~23
- 18 Liu Hongwei, Laskar I. R., Huang Chinping et al.. Synthesis and applications of luminescent CdSe quantum dots for OLEDs [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2005, 26(3): 321~326
- 19 H. Song, S. Lee, Photoluminescent (CdSe)ZnS quantum dot \sim polymethylmethacrylate polymer composite thin films in the

visible spectral range[J]. Nanotechnology, 2007, 18(5): 1~6

- 20 Xu Fei, Ma Xiangyang, Li Dongsheng *et al.*. Effect of the laser radiation on the photoluminescence of CdSe/PMMA nanocomposites [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(2): 223~225 徐 飞,马向阳,李东升等. 激光辐照对 CdSe/PMMA 纳米复 合材料光致发光的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 223~225
- 21 Lianhua Qu, Xiaogang Peng. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(9): 2049~2055
- 22 Yu W. W., Qu L. H., Guo W. Z. et al.. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS

nanocrystals[J]. Chem. Mater., 2003, 15(14): 2854~2860

- 23 Wang Y., Tang Z. Y., Correa-Duarte M. A et al.. Mechanism of strong luminescence photoactivation of citrate-stabilized watersoluble nanoparticles with CdSe cores[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(40): 15461~15469
- 24 Marcus Jones, Jovan Nedeljkovic, Randy J. Ellingson *et al.*. Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions[J]. J. Phys. Chem. B, 2003, **107**(41): 11346~11352
- 25 Ying Wang, Zhiyong Tang, Miguel A et al.. Mechanism of strong luminescence photoactivation of citrate-stabilized watersoluble nanoparticles with CdSe cores[J]. J. Phys. Chen. B, 2004, 108(40): 15461~15469