

CdSe/ZnS 量子点光纤光致荧光光谱的红移

程 成 林彦国* 严金华

(浙江工业大学激光与光电子技术研究所, 浙江 杭州 310023)

摘要 制备了一种 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤, 测量了不同掺杂浓度和光纤长度下的量子点光致荧光光谱, 得到了荧光峰值波长的红移随量子点光纤掺杂浓度和光纤长度的变化。观测对比了 4 种不同纤芯本底材料(UV 胶、甲苯、正己烷和正癸烷)随光纤长度增加的红移, 发现在不同的本底材料中, 红移随光纤长度的增加的速率不同。在不同本底材料和不同的掺杂浓度下, 最大红移均趋向于 20 nm 的同一饱和值, 该饱和值取决于量子点第一吸收峰的半峰全宽。

关键词 光纤通信; CdSe/ZnS 量子点; 量子点掺杂光纤; 光致荧光; 红移; 掺杂浓度

中图分类号 TN304.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0406002

Red Shift of Photoluminescence Spectrum of CdSe/ZnS-Quantum-Dot Doped Fiber

Cheng Cheng Lin Yanguo Yan Jinhua

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

Abstract CdSe/ZnS-quantum-dot doped fibers (QDF) are prepared. By measuring the photoluminescence (PL) spectra of the QDFs with various doping concentrations and fiber lengths, the red shift of the PL peak wavelength of the QDFs is observed, which is dependent on the doping concentration and the fiber length. The red shift as a function of fiber length in four fiber-core materials (toluene, ultraviolet curable adhesive, hexane and decane) is determined. Although the increase/decrease rate of the red shift depends on the core material and the doping concentration, the maximum red shift even approaches to an identical saturation value (20 nm), which is correlated with the full-width at half-maximum(FWHM) of the first absorption peak of the QD.

Key words fiber optics and optical communications; CdSe/ZnS quantum dot; quantum-dot doped fiber; photoluminescence; red shift; doping concentration

OCIS codes 060.2290; 060.2320; 060.2330; 160.2290

1 引 言

光纤通信系统容量的急剧扩大, 对光放大器提出了越来越高的要求。现阶段的主力光纤放大器仍然是掺杂稀土类的光纤放大器^[1~3], 但经过多年的研究和发展, 此种光纤放大器的增益和带宽等主要技术指标已达极限^[4,5]。找到一种具有更宽的带宽和更好的平坦增益特性的光纤放大器成为必需。

当前, 人工纳米材料迅猛发展, 半导体量子点以

其独特的光学特性已成为科研人员关注的热点, 其中 II-VI 族的 CdSe 量子点, 由于其合成方法简单, 发光波长可控, 荧光强烈以及稳定可靠等特点而引起人们的注意^[6]。以量子点作为光增益介质所做的许多理论和实验研究表明, 掺量子点的光纤放大器是一种极有前景的光纤放大器^[7,8]。与当前通常的以稀土元素作为增益介质的光纤放大器不同, 量子点光纤放大器是以半导体量子点作为光纤的增益介质, 其光谱特性、

收稿日期: 2010-09-19; 收到修改稿日期: 2010-11-12

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

* 通信联系人: E-mail: linyanguo666@163.com

纤芯本底材料、掺杂浓度、光纤长度和激励波长等,对光纤放大器的增益、带宽和噪声等都有重要的作用^[9~11]。量子点光纤作为量子点光纤放大器的基本核心器件,其光纤的光学光谱特性,对量子点光纤放大器的性能具有关键作用^[12,13]。

本文制备了多组 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤,测量了光纤在不同掺杂浓度和不同光纤长度下的量子点光致荧光光谱,分析了量子点光纤中的荧光峰值波长的红移现象,发现红移量随着掺杂光纤长度的增加和掺杂浓度的提高而增大。光纤较短时红移量线性正比于光纤长度,变化率与掺杂浓度成正比。研究了掺杂光纤在 4 种不同本底(甲苯、UV 胶、正己烷、正癸烷)中的红移现象,发现在相同的掺杂浓度下,不同本底中的红移量随光纤长度的变化速率不同,但红移最终会趋向 20 nm 的饱和值。这 4 种本底都是量子点常用的溶剂,但它们对量子点光谱特性的影响却很少有报道。本文实验得到的结果为今后量子点光纤放大器的研制提供了有力依据。

2 实 验

2.1 量子点掺杂光纤的制备

取适量 CdSe/ZnS 量子点原溶液(质量浓度 $C = 1.14 \text{ mg/mL}$),将其掺入到液态本底中稀释后放入超声波振荡器中震荡均匀。通过压力差方式将此量子点溶液压入到空心光纤内(芯径 $d = 132 \text{ }\mu\text{m}$,外径 $D = 170 \text{ }\mu\text{m}$),制成一种液态本底纤芯的量子点掺杂光纤。注意在实验中要避免接口处和纤芯内部气泡

的产生。之后,将端面切平的特种光纤(芯径 $d' = 105 \text{ }\mu\text{m}$,外径 $D' = 125 \text{ }\mu\text{m}$)插入此空心光纤两端,两端接口处用热熔胶封装,这样一段液态/固态纤芯本底的量子点掺杂光纤就被制备出来了。实验选用了 4 种液态本底,分别为甲苯(toluene)、UV 胶(ultraviolet curable adhesive)、正己烷(hexane)、正癸烷(decane)。在这 4 种本底当中,UV 胶可以通过约 10 s 的紫外光照射后快速固化,性能稳定,透光率高,用它来制备固态纤芯的量子点光纤放大器是一种比较好的选择。

2.2 掺杂光纤荧光 PL 谱的测量

对量子点掺杂光纤 PL 谱的测量,实验安排如图 1 所示。激励光源是中心波长为 473 nm 的 MBL-III-100 型半导体激光器,输出功率为 100 mW。激励光经由 20 倍聚焦物镜耦合到后面的特种光纤中,从而进入量子点掺杂光纤。出射光经由特种光纤后导入到探测器当中,探测器既可以是光纤光谱仪,用于光谱测量,也可以是光纤功率计,用于测量出射光的功率。为了找到掺杂光纤 PL 谱峰值强度与光纤长度和质量浓度之间的关系,我们制备了多组量子点掺杂光纤。通过测量同种浓度时不同长度情况下的光谱,找到掺杂长度与峰值光强的关系;通过测量同种长度不同浓度时的 PL 光谱,得到质量浓度与 PL 峰值光强的关系。另外为了对量子点掺杂前后的光谱做一比较,在实验之前,我们还分别测量了量子点胶体自身的紫外可见吸收光谱和 PL 发射谱。

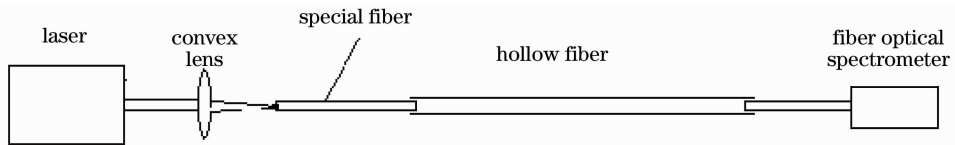


图 1 量子点掺杂光纤的光致荧光光谱测量示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement of the photoluminescence (PL) spectra of the quantum-dot doped fiber (QDF)

实验仪器如下:MBL-III-100 型半导体激光器作为激励光源。UV-2550 型紫外可见吸收光谱仪(日本,岛津)和 RF-5301 型荧光光谱仪(日本,岛津),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。TS100A 光纤光谱仪,用于测量 CdSe/ZnS 量子点在掺入光纤之后的 PL 发射光谱,该光纤光谱仪的分辨率为 0.4 nm。Newport 1830-c 型光功率计(美国)用于测

量光功率。

3 结果与讨论

图 2 为 CdSe/ZnS 量子点胶体被灌装入光纤之前的吸收谱和发射谱。从图中可以看出,量子点的第一吸收峰位于 642 nm,PL 峰位于 655 nm。第一吸收峰和 PL 辐射峰间距(斯托克斯频移)为 13 nm,可以由激子的精细结构模型解释^[14],由图可知,PL 谱的半峰全宽(FWHM)为 22 nm,第一吸收峰的 FWHM 约为 20 nm。

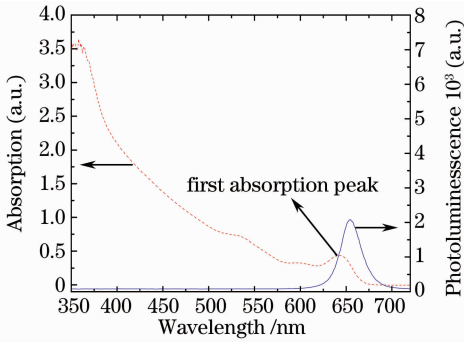
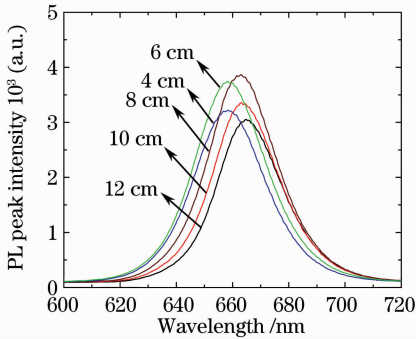
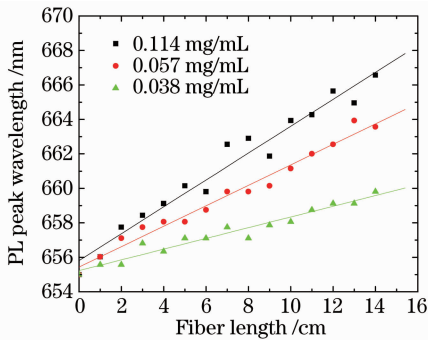


图 2 CdSe/ZnS 量子点的吸收谱和发射谱

Fig. 2 PL and absorption spectra of the CdSe/ZnS QD

3.1 PL 峰值波长与光纤掺杂浓度和长度关系

图 3 是纤芯材料为甲苯时的 PL 谱。由图 3 可见,随着掺杂长度的增加,量子点光纤 PL 峰值波长出现红移现象。当掺杂光纤较短(0~10 cm),质量浓度较低时(0.01~0.1 mg/mL),红移一般在 0~10 nm 之间,但随着质量浓度和光纤长度的提高,红移最大能达到 20 nm。由图 4 可看出,红移的大小随着光纤长度近似呈线性增长的趋势。对于长度一定的光纤,红移量又与质量浓度呈近似的线性关系。

图 3 不同光纤长度 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤的 PL 谱($C=0.1$ mg/mL)Fig. 3 PL spectra of the CdSe/ZnS QDF with different lengths ($C=0.1$ mg/mL)图 4 较低掺杂质量浓度下 PL 峰值波长随光纤长度的变化
Fig. 4 PL peak wavelength of the QDF as a function of fiber length with low mass concentrations

红移产生的原因分析:光纤中存在所谓的“二次吸收-发射效应”。量子点在吸收激励能之后所辐射的 PL 光,在其沿光纤传输的过程中将被邻近的量子点吸收。由于受激载流子并不能自由地跃迁到高能级上去,而只能跃迁到较低的能级,因此,量子点再次发射的波长将增大,即产生所谓的“红移”。对于二次吸收-发射这样一个过程,它发生的速率快慢直接与量子点的吸收截面 σ_a 和发射截面 σ_e 有关,一般而言,吸收截面越大,发射截面也会越大,故二次吸收-发射速率相对较快,红移速率会相应较快。若吸收截面小,则红移速率相对较慢。而量子点的吸收截面与本底有一定关联,因此不同本底中红移速率会不同。

实际上,由于红移的存在,辐射截面 σ_e 和吸收截面 σ_a 除了与本底和波长 λ 有关之外,还与光纤的传输距离 L_f 以及质量浓度 c 有关,即截面成为 $\sigma_{e,a} = \sigma_{e,a}(\lambda, L_f, c)$,而不再完全遵从图 2 中的分布。

另外,CdSe 的表面缺陷态也会引起少量红移^[15],但在实验中观测到的主要是二次发射效应。

以上的情况是在质量浓度较低、光纤长度较短的情况下得到的。当光纤长度继续增加时,实验发现红移量渐渐趋于饱和值,不再满足上面的分析。另外,还发现红移量的大小与本底也有关。

3.2 不同纤芯本底情况下的 PL 峰值波长的红移

实验观测到在不同光纤纤芯本底下掺杂光纤的红移大小不同。为了探究此现象,严格控制不同本底中的量子点质量浓度,通过比较相同浓度、相同长度下的不同本底材料中 PL 峰值波长红移,找出红移速率与本底的关系。实验所选择的纤芯本底分别为甲苯、UV 胶、正己烷和正癸烷。

图 5 给出了量子点 PL 峰值波长在 4 种本底中随光纤长度变化的红移(质量浓度为 0.114 mg/mL)。由图可见,甲苯的红移量最大,其次为 UV 胶、正己烷、正癸烷。红移量随光纤长度的变化率分别为 0.93,0.87,0.8,0.67 nm/cm。

文献[16,17]报道过 CdSe 量子点在不同本底材料(甲苯、丙烷、溶胶凝胶和 PMMA 等)中的吸收谱和发射谱相对于纯量子点光谱的红移现象,比较了不同本底中吸收谱和发射谱的红移量,约为几个纳米量级。本文给出的是量子点发射谱随光纤长度变化的红移,证明了在上述的 4 种(甲苯、UV 胶、正己烷和正癸烷)光纤本底材料中,红移随光纤长度有不同的增长速率。其原因是由于在不同的有机溶剂本底中,胺基与量子点表面的相互作用不同,使得不

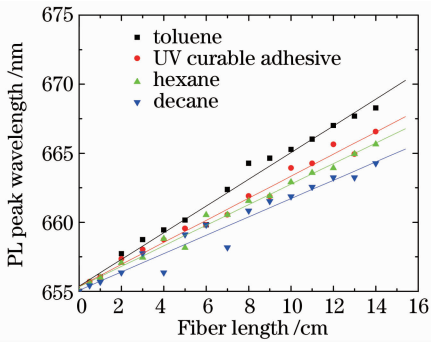


图 5 较低掺杂浓度时不同本底下 PL 谱峰值波长与光纤长度的关系

Fig. 5 PL peak wavelength of the QDF as a function of fiber length in different backgrounds with low concentrations

同本底中量子点有不同的吸收截面和发射截面,故红移速率也发生改变^[16,17]。

实验中,还发现了一个重要现象:随着光纤长度的增加,红移最终会趋向一个饱和值(20 nm),如图 6 和图 7 所示。图 6 给出的是 4 种本底在质量浓度相同的情况下的红移。由图可见,虽然开始时红移的变化速率不同,但最终红移趋向于饱和值 20 nm。图 7 是同一种本底(正癸烷)不同浓度下的红移,最终也趋向于饱和值 20 nm。

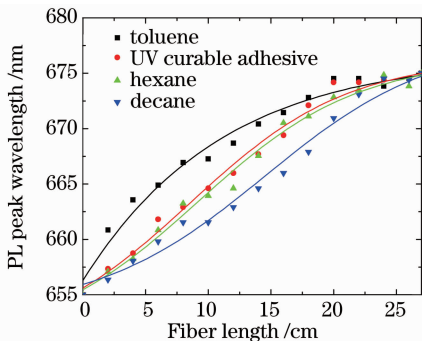


图 6 较高掺杂浓度时不同本底 PL 谱峰值波长随光纤长度的变化

Fig. 6 PL peak wavelength of the QDF as a function of fiber length in different backgrounds with high concentrations

存在红移饱和的原因分析:由图 2 可知,在 600~700 nm 波长范围内,CdSe/ZnS 量子点的吸收谱的长波端与荧光发射光谱的短波端有较大的重叠。这样,某个量子点所发射的荧光在沿光纤传输的过程中,会被与之相邻的量子点吸收,并产生辐射波长的红移。当辐射波长逐渐红移到几乎没有吸收的波长区时,由于没有吸收,因此,红移量不再增加,即红移的极限应当在吸收足够小的波长上被截止

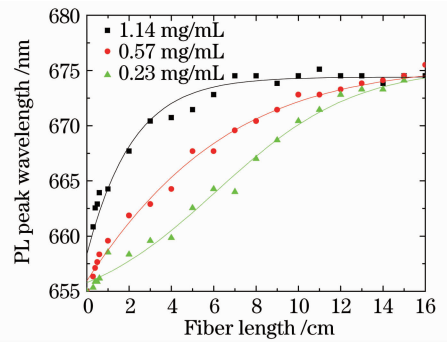


图 7 较高掺杂浓度 PL 谱峰值波长随光纤长度的变化
Fig. 7 PL peak wavelength of the QDF as a function of fiber length with high concentrations

(例如移动了第一吸收峰的 FWHM)。从这一点上来看,可以把量子点第一吸收峰的 FWHM 视为辐射波长的红移极限或饱和红移量。对于本文的 UV 胶、甲苯、正己烷和正癸烷 4 种材料,饱和红移量均为 20 nm,大小与 CdSe/ZnS 量子点的 FWHM 相同。

由二次吸收-发射效应为主导的波长或截面红移是在光纤形态下特有的。由于光功率的传输与截面有关,因此,红移使得光纤中不同频率的光功率的传输还依赖于“红移”,而红移又与光纤长度有关,因此,量子点光纤放大器的分析将会变得比较复杂。由于红移的饱和量并不太大(20 nm),因此,这种复杂化对量子点光纤放大器的分析及影响不会十分明显。

4 结 论

本文制备了多种 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤。通过测量不同质量浓度和光纤长度下的量子点光致荧光光谱,得到了荧光峰值波长的红移随量子点光纤质量浓度和光纤长度的变化。观测对比了 4 种不同纤芯本底材料(UV 胶、甲苯、正己烷、正癸烷)中红移随光纤长度的增加。在不同的本底材料和不同的质量浓度下,红移随光纤长度的变化均趋向于 20 nm 的饱和值,该饱和值取决于量子点第一吸收峰的 FWHM。

参 考 文 献

- Wu Yuexiang, Ma Xiaoming, Zhao Xiaojie. Effects of Er^{3+} and 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. 钪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
- 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
- 3 Chu Xingchun, Zhao Shanghong, Wu Zhuoliang *et al.*. Experimental research on spectral beam combination of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped double-clad fiber lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 929~933
- 楚兴春, 赵尚弘, 吴卓亮 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺双包层光纤激光器谱组束实验研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(4): 929~933
- 4 Li Xueping, Zhang Xuexia, Zou Shuzhen *et al.*. A quasi-continuous-wave 980 nm Yb-doped single-mode fiber laser and amplifier[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(7): 1688~1691
- 李平雪, 张雪霞, 邹淑珍 等. 980 nm 准连续单模掺镱光纤激光器及放大器实验研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(7): 1688~1691
- 5 Liu Chi, Qi Yunfeng, Zhou Jun *et al.*. Study on characteristics of high-power single-frequency polarization maintaining fiber amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 692~695
- 刘 驰, 漆云风, 周 军 等. 高功率单频保偏光纤放大器输出特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 692~695
- 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 Cheng Cheng, Peng Xuefeng. Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations[J]. *IEEE J. Lightwave Technol.*, **27**(10): 1362~1368
- 8 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 风, 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
- 9 Aldana J., Wang Y. A., Peng X. G.. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(36): 8844~8850
- 10 Manna L., Scher E. C., Li L. S. *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
- 11 Kyhm K., Kim S. M., Kim J. H. *et al.*. Optical gain in CdSe nanocrystals[J]. *J. Luminesc.*, 2007, **122**(2): 808~811
- 12 Gindele F., Westphaling R., Woggon U. *et al.*. Optical gain and high quantum efficiency of matrix-free, closely packed CdSe quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (15): 2181~2183
- 13 Strabburg M., Ledentsov N. N., Hoffmann A. *et al.*. Gain studies and lasing in excitonic waveguides of II-VI submonolayer structures[J]. *Phys. E.*, 1998, **2**(1-4): 542~546
- 14 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
- 15 I. Voitenko, J. F. Muth, M. Gerhold *et al.*. Tunable photoluminescence of polymer doped with PbSe quantum dots[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2007, **27** (5-8): 1078~1081
- 16 B. Craig, M. Paul, S. Cinzia *et al.*. Incorporation of a highly luminescent semiconductor quantum dot in $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ hybrid sol-gel glass film[J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(7): 1112~1116
- 17 Z. Chunxin, O. B. Stephen, B. Lagos. Comparison and stability of CdSe nanocrystals covered with amphiphilic poly (amidoamine) dendrimers [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(40): 10316~10321