

本体聚合法制备 PbSe/PMMA 量子点光纤材料

程 成 王若栋* 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 通过本体聚合法, 制备出以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基底的 PbSe 量子点光纤材料 PbSe/PMMA。用透射电镜(TEM)观测了 PMMA 中 PbSe 量子点的形貌特征, 用紫外可见近红外分光光度仪和荧光光谱仪分析了吸收谱和荧光发射(PL)谱。结果表明, PbSe/PMMA 材料中生成的 PbSe 量子点为近似球形、边界明晰、分布均匀和内部晶相结构明显。量子点尺寸主要与 PbO 与 Se 之间的反应温度有关, 且随反应温度的增高而增大。在 1064 nm 激发光照射下, 观测到有强的荧光辐射, 其辐射峰的半峰全宽为 100~300 nm, 峰值波长 1431~2365 nm。峰值波长与量子点尺寸密切相关, 辐射与吸收波长峰值存在 15~72 nm 的斯托克斯频移。

关键词 材料; PbSe/PMMA; 量子点光纤材料; 本体聚合法; 荧光发射峰值强度

中图分类号 TN204 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0616005

PbSe/PMMA Quantum Dot-Doped Fiber Materials Fabricated by a Bulk Polymerization Method

Cheng Cheng Wang Ruodong Yan Jinhua

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

Abstract PbSe quantum dot-doped polymethyl methacrylate (PbSe/PMMA QD) fiber material is prepared by using a bulk polymerization method. The crystallization, size and distribution of the PbSe/PMMA are investigated by transmission electron microscopy (TEM). The absorption and photoluminescence (PL) spectra of the PbSe/PMMA are also observed by an ultraviolet (UV)-visible-near-infrared spectrophotometer and a fluorescence spectrometer, respectively. Results show that PbSe QD are distributed uniformly in the PMMA basement. The generated QD size increases as the reaction temperature of PbO and Se increases. Strong PL emission is observed in the experiment with full width at half maximum (FWHM) achieving in the range of 100~300 nm, and peak wavelength locating in the range of 1431~2365 nm. Depending closely on the QD size, the Stokes shift of 15~72 nm is observed between the absorption peak and PL peak.

Key words materials; PbSe/PMMA; quantum dot-doped fiber material; bulk polymerization method; photoluminescence-peak intensity

OCIS codes 160.2290; 160.4670; 140.4480

1 引 言

量子点是一种准零维半导体纳米晶体, 由于其极小的尺寸导致的量子强限域效应, 使量子点展现出许多独特的电学、光学和磁学特性, 在生命科学、发光材料、激光和光通信等领域引起了人们极大的关注^[1~3]。在光纤通信领域, 直径为 4~7 nm 的

PbSe 量子点在传统的光通信波段(1.2~1.8 μm)处有明显的吸收和发射谱及较高的荧光量子效率(PLQE)。Cheng 等^[4,5]对量子点掺杂的光纤放大器做了比较深入的理论分析和探索。相比于现在广泛应用于通信领域的掺铒光纤放大器, 量子点光纤放大器具有宽波带、高增益和低噪声等众多优点。

收稿日期: 2010-12-29; **收到修改稿日期**: 2011-01-18

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

* **通信联系人**。E-mail: wrd421@163.com

这使得量子点光纤放大器有可能成为一种新型的光纤放大器。

需要指出,量子点表面能很高,且表面效应非常强烈,使得它极易团聚。团聚的存在不但使量子点尺寸变大,并产生较多的结构缺陷,从而将影响量子点荧光量子效率的稳定性。将 PbSe 量子点掺杂到构成塑料光纤的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备出 PbSe/PMMA 量子点光纤材料,一方面可以利用 PMMA 大分子聚合物分子链之间的排斥作用,有效防止 PbSe 量子点的团聚;另一方面,PMMA 塑料光纤具有柔韧性好、易耦合、数值孔径大、重量轻和成本低等优点^[6],在未来的短距离光通信领域中将有很大的作用,因此 PbSe/PMMA 是一种有潜力的光纤基底材料。

近年来,以 PMMA 为基底的纳米复合材料得到了许多研究,例如,Khanna 等^[7]在 PMMA 材料中原位合成了 CdSe 纳米颗粒,发现了 CdSe 纳米颗粒在 PMMA 基底中的 PL 峰要比在甲苯等基底中的光致发光(PL)峰强。张隽等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/PMMA 有机无机杂化玻璃,发现其具有一定的热致变色效应。但是,对于量子点掺杂的 PMMA 塑料光纤的制备及其光学特性的研究很少,目前尚未见有相关的报道。

本文通过本体聚合法,制备出 PbSe/PMMA 量子点光纤材料。用透射电子显微镜(TEM)观测了 PbSe/PMMA 的形貌特征,用紫外可见近红外分光光度仪和荧光光谱仪分析了 PbSe/PMMA 量子点光纤材料的吸收谱和荧光发射谱。确证了 PMMA 中生成的纳米晶体为量子点,并分析了其吸收谱和荧光发射谱。

2 实 验

2.1 实验材料及仪器

实验所用原料为甲基丙烯酸甲脂(MMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、氧化铅(PbO)、硒粉(Se)、液体石蜡、油酸、丙酮、正己烷和乙醇。以上试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。实验所用仪器为:GL-4 型磁力加热搅拌器(上海矛华仪器有限公司),TDL80-2B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂),202-1 型电热恒温干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司),DK-824 电热恒温水域锅(上海精宏实验仪器有限公司)。

2.2 PbSe 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 0.223 g PbO 粉末,加热到 190 ℃,待充

分溶解后,在 190 ℃下保温备用。取 20 mL 液体石蜡,放入另外一个三口烧瓶 2 中,并加入 0.064 g Se 粉,快速搅拌下,加热到 170 ℃,充分溶解后,保持在相应温度下备用。在烧瓶 1 中取 5 mL 的反应液体,加入到烧瓶 2 中。反应 5 min 后从烧瓶 2 中取出 2 mL 反应液体,快速注入到甲醇和丙酮的混合液中,猝灭反应,冷却,静置。将样品离心后,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。在保持上述其它实验条件相同的情况下,通过改变 PbO 与 Se 粉反应温度(170 ℃~240 ℃),制备出一批 PbSe 量子点样品。

2.3 PbSe/PMMA 量子点光纤材料制备

在烧杯中加入 25 mL 除去阻聚剂后的甲基丙烯酸甲脂(MMA)和 0.25 g 用乙醇重结晶提纯后的偶氮二异丁腈(AIBN),室温下在可加热的磁力搅拌机上以 75 ℃ 的温度强搅拌预聚合 15 min,使其达到一定的粘度后,冷却至室温后,分别将上述制备的 PbSe 量子点样品加入。强搅拌 60 min,再超声振荡 30 min,使量子点在 PMMA 胶状体中均匀分布。最后将量子点分布均匀的 PMMA 胶状体再次放入恒温干燥箱中以 50 ℃ 的温度聚合 72 h,便得到 PbSe 纳米晶体均匀掺杂的固体 PbSe/PMMA 量子点光纤材料。

2.4 测试

采用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300 kV 高分辨 TEM 分析样品中 PbSe 量子点尺寸以及分布情况。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,扫描精度为 1 nm。采用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLSP920 型荧光光谱仪测量样品的荧光发射谱(PL Spectrum)。FLSP920 型荧光光谱仪测量范围为 1200~3500 nm,扫描精度为 1 nm,激励波长为 1064 nm(采用 Nd³⁺:YAG 激光器)。

3 结果与分析

3.1 TEM 分析

图 1(a)~(c)分别为 PbO 与 Se 粉反应温度为 170 ℃,200 ℃和 235 ℃时样品的 TEM 图,样品分别标记为 B1,B2,B3。图片中的背景为 PMMA,颜色较深的为 PbSe 量子点,均匀分散在 PMMA 基底中。量子点呈近似球状,颗粒的边缘轮廓较明显,内部有较为清晰的晶格结构。

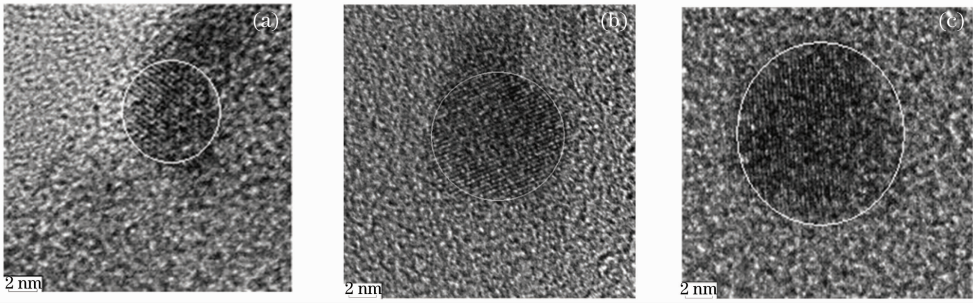


图1 PbSe/PMMA 量子点光纤材料 TEM 图。反应温度和样品分别为(a) 170 °C, B1, (b) 200 °C, B2, (c) 235 °C, B3
Fig.1 TEM photos of the PbSe/PMMA QD-doped fiber material. Reaction temperature and sample are
(a) 170 °C, B1, (b) 200 °C, B2, (c) 235 °C, B3

由 TEM 图可估计样品中的量子点尺寸大致为 5 nm(B1), 7 nm(B2) 及 10 nm(B3)。这证明了随着 PbO 与 Se 粉反应温度的升高, 生成的 PbSe 量子点尺寸将增大。

3.2 近红外吸收谱分析

图 2 为 PbSe/PMMA 材料样品的吸收谱, 吸收峰分别位于 1359 nm(B1), 1823 nm(B2) 和 2340 nm(B3)。PbSe 量子点尺寸可由 Brus 公式^[9] 确定, 也可用以下形式略为不同的方程计算^[10] :

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

式中 D 是 PbSe 量子点的有效直径(单位 nm); $E_g(D)$ 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。(1)式中的第一项为 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。为了方便, (1)式可改写为与吸收峰值波长直接相关的形式:

$$\Delta E_g = E_g(D) - E_g(\infty) = \frac{hc}{1.6 \times 10^{-19} \lambda} - 0.25 = \frac{1}{0.0105D^2 + 0.2655D + 0.0667}, \quad (2)$$

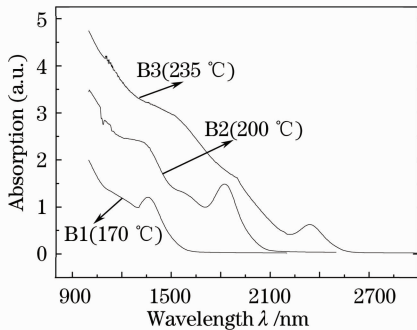


图2 PbSe/PMMA 量子点光纤材料的吸收谱
Fig.2 Absorption spectra of the PbSe/PMMA QD-doped fiber material

式中 ΔE_g 为量子点与块体材料有效带隙能之差, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为吸收峰波长。将样品的吸收峰波长代入(2)式, 可得量子点的尺寸分别为 4.85 nm(B1), 6.87 nm(B2), 9.83 nm(B3)。这些结果与 TEM 图得出的量子点尺寸基本相符, 也说明(1)式或(2)式有较高的适用性。

3.3 荧光发射谱分析

实验观测到了 PbSe/PMMA 材料具有强烈的荧光发射, 如图 3 所示。图中的 2129 nm 波长处出现的窄峰为激励光(1064 nm)的半频光。由图可见, PL 辐射峰为单峰, 呈左右大致对称的形状, 辐射谱平滑。峰值强度最大的是样品 B2, 其次是 B3, 最小的是 B1。PL 峰值波长分别位于 1431 nm(B1), 1857 nm(B2) 和 2365 nm(B3)。PL 峰值波长随量子点尺寸的增大而红移, 与吸收谱峰的红移现象一致。PL 峰的半峰全宽(FWHM)分别为 306 nm(B2), 247 nm(B3), 102 nm(B1)。由实测的 FWHM 以及(2)式, 可估计量子点尺寸分布的最大涨落为 4.85 ± 0.23 nm(B1), 6.87 ± 0.81 nm(B2), 9.83 ± 0.78 nm(B3)。由于荧光辐射强度与跃迁载流子数密度成正比, 因此, 图 3 中的荧光辐射谱也可看成是量子点的

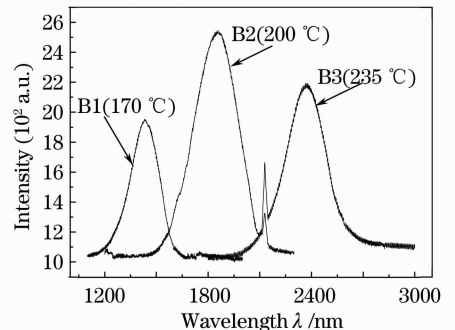


图3 PbSe/PMMA 量子点光纤材料的荧光发射谱强度
Fig.3 PL spectrum intensity of the PbSe/PMMA quantum dot-doped fiber material

粒度分布。例如,对于 B1 样品,在(4.85+0.23)nm 和(4.85-0.23)nm 处,粒子分布为零。

如图 3 所示,样品 B2(反应温度 $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$)有最强的 PL 辐射。当反应温度低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的降低,量子点晶体析出减少,从而使得荧光强度变弱。另一方面,由于此时生成的量子点尺寸较小,其比表面积很大,从而使得非辐射俄歇复合效应增强,荧光辐射强度变弱^[11]。当反应温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的增加,量子点尺寸增大,使得量子限域效应减弱,形成激子的概率减小,从而使得荧光辐射强度减弱。因此,在本文的实验范围内, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是可获得最强 PL 辐射的反应温度值。

表 1 列出了实验中的 PbSe/PMMA 量子点材料的各有关数据,比较发射谱与吸收谱,可知每个样品都存在斯托克斯频移,其大小分别为 72 nm (B1),

表 1 PbSe/PMMA 量子点光纤材料的光学特性

Table 1 Optical properties of the PbSe/PMMA QD fiber material

No	Sample	Reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	Average size /nm	Absorption peak wavelength /nm	PL peak wavelength /nm	FWHM /nm	Stokes shift /nm
1	B1	170	4.85	1359	1431	102	72
2		180	5.65	1582	—	—	—
3		185	6.09	1674	—	—	—
4		195	6.34	1726	—	—	—
5	B2	200	6.87	1823	1857	306	34
6		215	8.61	2145	—	—	—
7	B3	235	9.83	2340	2365	247	15

3.4 PbO 与 Se 反应温度与量子点尺寸的关系

实验发现,量子点的大小主要与 PbO 和 Se 的反应温度有关。随着反应温度的升高,生成的量子点尺寸变大。为了进一步探讨反应温度对生成量子点尺寸的影响,对实验数据进行数值拟合可得到如下的近似表达式:

$$D \approx 1.5527 \times 10^{-4} T^2 + 1.5016 \times 10^{-2} T - 2.1672, \quad 170\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 240\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

式中 T 是 PbO 与 Se 粉的反应温度,其对应的拟合曲线如图 4 所示。

根据表 1 的实验数据,还可以得出 PbSe 量子点吸收峰值波长关于反应温度的拟合曲线(图 5),并有如下的近似表达式:

$$\lambda \approx -3.3912 \times 10^{-2} T^2 + 28.725 T - 2523.8, \quad 170\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 240\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (5)$$

式中 λ 是 PbSe 量子点的吸收峰值波长。由(5)式,可直接得到本体聚合法制备 PbSe 量子点的吸收峰值波长随反应温度的关系。

由图 4 和图 5 可知,量子点尺寸以及吸收峰值

34 nm(B2),15 nm(B3)。在实验中,观察到随着反应温度升高,量子点尺寸增大,斯托克斯频移量将减小。这种现象曾有过较多的报道,例如 Silva 等^[12]用 Kubo 理论^[13]来解释此现象。当粒子尺寸进入到纳米量级时,由于量子尺寸效应,使原来块材料的准连续能级产生离散现象,其相邻电子能级间隔和颗粒直径的关系为

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

式中 δ 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,随着粒径的减小,能级间距增大。因此,随着反应温度的升高,量子点尺寸增大,相邻两能级的间隔减小,使得斯托克斯频移量减小。

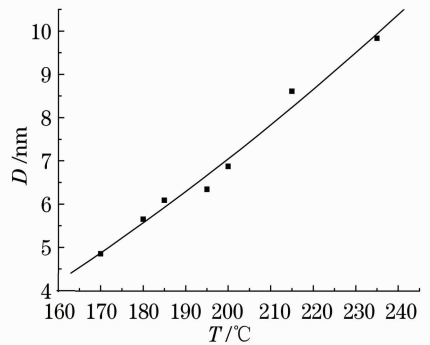


图 4 PbSe 量子点尺寸关于反应温度的拟合曲线
Fig. 4 Fitting curve of the PbSe QD size as a function of the reaction temperature

波长随温度的变化大致呈弱线性关系[(4),(5)式中的二次方系数很小],图 4 中的曲线略微上翘,图 5 中的曲线略微下翘。对于辐射峰值波长,也有类似的弱线性关系,但变化的斜率由于斯托克斯频移而变得平坦。

在实验中,PbSe 量子点尺寸随 PbO 与 Se 粉反应温度的升高而增大,这一结果与 Cumberland

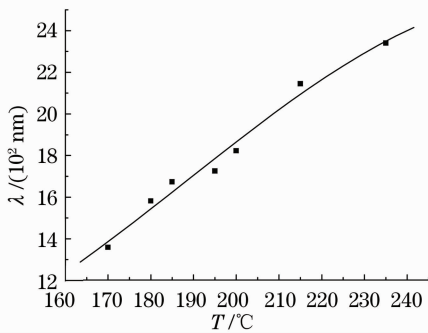


图 5 PbSe 量子点吸收峰值波长关于反应温度的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of the absorption-peak wavelength of PbSe QD as a function of the reaction temperature

等^[14]在不同的反应温度下利用 CdO 与 Se 粉制备油相 CdSe 量子点时所观察到的结果类似。在较高的反应温度下会生成较大颗粒的机理,可以用纳米粒子形成的动力学过程来解释^[15]。半导体纳米粒子在一种对应的配位分子壳内生长,如果包覆分子的包覆力太强,颗粒生长就会被强有力包覆的配位分子所阻碍。另一方面,对应的弱的配位分子将导致量子点快速生长,以致形成大的颗粒。当配位分子分离,颗粒开始生长,所暴露的表面就会和溶液中 Pb 或 Se 的前驱体发生反应。温度越高,配位分子越容易分离,且分离速度越快,导致被包覆颗粒表面越为快速地暴露,从而越快与溶液中的 Pb 或 Se 的前驱体发生反应,导致更快的生长速率和生成更大的颗粒。

4 结 论

本文通过本体聚合法,制备出以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为基底的 PbSe 量子点光纤材料 PbSe/PMMA。量子点尺寸的大小主要与 PbO 和 Se 粉的反应温度有关。随着反应温度的提高,量子点尺寸增大。实验观测到在 PbSe/PMMA 量子点有强的荧光辐射,荧光峰值波长与量子点尺寸密切相关。当反应温度为 170 °C ~ 200 °C 时,生成的量子点尺寸为 4.85 ~ 6.87 nm, 荧光峰值波长位于 1431 ~ 1857 nm。荧光峰波长正好位于常规的光通信波段内,因而可望作为新型的光增益介质用于通信光纤中。

参 考 文 献

- 1 Cheng Cheng, Zhang Hang. Characteristics of bandwidth, gain and noise of a PbSe quantum dot-doped fiber amplifier [J]. *Opt. Commun.*, 2007, **277**(2): 372~378
- 2 Cheng Cheng, Peng Xuefeng. Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations[J]. *J. Lightwave Technol.*, 2009, **27**(4): 1362~1368
- 3 Zhao Lilong, Wu Feng, Tian Wei *et al.*. Optical nonlinear properties of CdSeS quantum dot [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(5): 1332~1335
赵立龙, 吴峰, 田玮等. CdSeS 量子点的光学非线性特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(5): 1332~1335
- 4 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
- 5 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
- 6 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
- 7 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
- 8 Zhang Jun, Lo Shengcheng. Synthesis and characterization of new PMMA-TiO₂ organic-inorganic hybrid glasses [J]. *Acta Physica Chimistry Sinica*, 1996, **12**(4): 289~292
张隽, 罗胜成. PMMA-TiO₂ 有机无机杂化玻璃的制备与表征[J]. *物理化学学报*, 1996, **12**(4): 289~292
- 9 L. Brus. Electronic wave-functions in semiconductor clusters-experiment and theory [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(12): 2555~2560
- 10 G. Allan, C. Delerue. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(24): 245321
- 11 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
- 12 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
- 13 Wang Yongkang, Wang Li. Nano-Materials Science and Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002. 7~8
王永康, 王立. 纳米材料科学与技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002. 7~8
- 14 S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier *et al.*. Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **4**(14): 1576~1584
- 15 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