CdSe/ZnS 量子点掺杂聚甲基丙烯酸甲酯材料的 光致荧光光谱

程 成 吴兹起*

(浙江工业大学激光与光电子技术研究所,浙江杭州 310023)

摘要 将 CdSe/ZnS(核/壳)量子点掺入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),形成(CdSe/ZnS)/PMMA 量子点掺杂光纤材料。 测量了不同掺杂浓度下的(CdSe/ZnS)/PMMA 的吸收谱、发射谱和折射率。与正己烷溶剂中的 CdSe/ZnS 量子点比 较,PMMA 基底不改变 CdSe/ZnS 量子点的吸收和发射峰值波长。在掺杂质量浓度范围 0.013~0.130 mg•mL⁻¹ 内,实验观测到了光致荧光(PL)峰值强度具有单峰并呈指数平方变化的规律。随掺杂浓度的增加,常温下折射率 最大可提高 0.0013,PL 辐射峰波长出现红移并逐步增大,最大红移量受限于斯托克斯频移。红移产生的原因为量 子点的二次吸收-发射和掺杂浓度效应。

关键词 光通信;CdSe/ZnS;聚甲基丙烯酸甲酯;峰值强度;峰值波长;红移
 中图分类号 TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0906003

Photoluminescence Spectra of the CdSe/ZnS Quantum Dot Doped Polymethylmethacrylate Material

Cheng Cheng Wu Ziqi

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

Abstract By adding CdSe/ZnS (core/shell) quantum dots (QDs) into polymethylmethacrylate (PMMA), (CdSe/ZnS)/PMMA QDs doped fiber material is prepared. The absorption-emission spectra and the refractive index of (CdSe/ZnS)/PMMA are measured in respect of doping concentrations. Comparing with the case of the QDs dissolved in n-hexane, the absorption-emission peak wavelengths of the (CdSe/ZnS)/QDs are identical with PMMA substrate. In the doping concentration range $0.013 \sim 0.130 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, the observed photoluminescence (PL) peak intensity shows a single peak and follows an exponential square law. As the doping concentration increases, the refractive index increases by 0.0013 at room temperature, and the PL peak wavelength appears a red shift. The maximum red shift is limited by Stokes shift, likely to be related with re-absorption/excitation effect and concentration effect of QDs. Key words optical communicaitons; CdSe/ZnS; polymethylmethacrylate; peak intensity; peak wavelength; red shift

OCIS codes 060.2290; 060.3510; 140.3380; 140.3510

1 引

言

传统的石英光纤在全光网通信等领域已有极大 的应用。相对于石英光纤,另一种材料——塑料光 纤由于其价格低廉、柔韧性好、易连接等优点,近年 来受到了人们的极大关注^[1-2]。

常规的塑料[例如聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)] 可以直接拉制成任意长度和直径的光纤,拉制工艺成 熟,质量稳定可靠,价格低廉。这种 PMMA 光纤的光 学特点是透射率高,光信号传输稳定,缺点是损耗大。 因而,人们希望有损耗更低、带宽更宽,在通信波带内 有更高平坦增益的塑料光纤出现。

近年来,II-VI族(CdSe、CdS、ZnS等)纳米晶体量 子点的光学性质备受关注。CdSe量子点具有荧光强 烈、波长位于可见区、合成方法简单、发光稳定等优

* 通信联系人。E-mail: wuziqikeai@163.com

收稿日期: 2013-03-11; 收到修改稿日期: 2013-04-22

基金项目:国家自然科学基金(61274124)

作者简介:程 成(1953—),男,博士,教授,主要从事纳米晶体量子点、量子点光纤放大器及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: S042011270S)

点。因此,以 CdSe 量子点作为增益介质来构成 CdSe 量子点光纤放大器成为人们感兴趣的一个课题^[3-4]。 之前人们将 CdSe/ZnS 量子点掺入甲苯等有机溶剂, 灌入空芯玻璃光纤,形成以甲苯为本底的掺杂玻璃光 纤,发现这种量子点光纤具有光增益^[5-6]。然而,由 于液态纤芯在实际应用中的缺陷,进一步研究了以紫 外固化胶(UV)为本底的 CdSe/ZnS 量子点掺杂光纤。 在紫外灯照射下,UV 胶被固化,形成固态纤芯本底, 克服了液态纤芯中量子点可能发生团聚的缺点。实 验发现,这种 UV 胶 CdSe 量子点掺杂光纤具有明显 的荧光增益,并且其稳定性也较好^[7]。

为了对更多的光纤基底材料进行比较,本文将 CdSe/ZnS(核/壳)量子点掺入 PMMA,制备成 (CdSe/ZnS)/PMMA光纤材料,测量对比了 CdSe/ ZnS量子点在正己烷和 PMMA基底中的吸收谱和 发射谱。在 0.013~0.130 mg·mL⁻¹的掺杂质量浓 度范围中,测量了不同掺杂浓度的(CdSe/ZnS)/ PMMA 的光致荧光(PL)光谱。结合 PL 峰值强度 的数据拟合,得到 PL 光强最大时所对应的掺杂浓 度。测量了随掺杂浓度变化的辐射峰值波长的红 移,得到了红移的速率系数,并与其他几种介质 (UV 胶、甲苯)的红移进行了比较。

关于掺量子点的塑料光纤材料光谱研究的报道 很少,本文的实验结果为制备 PMMA 基底的 CdSe/ZnS 量子点塑料光纤提供了依据。

2 实 验

实验样品为核壳结构 CdSe/ZnS 量子点,外壳 ZnS 不影响内核 CdSe 的发光。量子点由武汉珈源量 子点技术开发有限公司提供。CdSe/ZnS 量子点本底 溶液为正己烷,原溶液质量浓度为 5 mg·mL⁻¹,粒子 直径为 5.5 nm。实验在室温(26 °C)下进行。吸收光 谱采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津) 测量,测量范围为 200.0~900.0 nm,扫描精度为 1 nm。PL 发射光谱采用 RF-5301 型荧光光谱仪(日 本岛津)进行测量,测量范围为 278.0~800.0 nm,扫 描精度为1 nm。折射率采用 2WAJ 型阿贝折射仪测 量(上海光学仪器厂),测量使用的光源为 DH-2000BAL 型白光光源。

在室温下,将 CdSe/ZnS 量子点溶液稀释后待 用。根据文献「8]中熔融合成法制备 PMMA,将甲 基丙烯酸甲酯(MMA)和偶氮二异丁腈(AIBN)混 合,置于烧杯中。将烧杯放在油锅中,在 90 ℃环境 下搅拌约15 min。观察到烧杯中混合溶液达到一 定粘度时停止搅拌。取少量混合溶液移至三口烧瓶 内,并注入 CdSe/ZnS 量子点溶液,将其进行超声振 荡 10 min。将三口烧瓶移至磁力搅拌器(上海久世 环保科技有限公司,型号为 SZCL-2)上,通入氩气后 进行隔氧加热,搅拌蒸发。直到三口烧瓶中混合溶 液不再有气泡出现,即三口烧瓶中混合溶液的正己 烷完全蒸发掉,并使 CdSe/ZnS 量子点在 PMMA 中 分布均匀。通过此方法制备 CdSe/ZnS 量子点不同 掺杂浓度的(CdSe/ZnS)/PMMA 样品。将制备的 PMMA以及(CdSe/ZnS)/PMMA 样品注入到模 具,置于恒温炉固化成薄片。

测量掺杂后(CdSe/ZnS)/PMMA 样品和正已 烷本底中 CdSe/ZnS 量子点的吸收谱和发射谱,分 析 PMMA 本底对 CdSe/ZnS 量子点吸收谱和发射 谱的影响。测量掺杂 CdSe/ZnS 量子点前后 PMMA 的折射率,比较 CdSe/ZnS 量子点对 PMMA 基底折射率的变化。

对于量子点掺杂浓度范围,尤其是可产生反转的 粒子数浓度阈值,Klimov等^[9]在Science上的发文对 此有过一个估算,其掺杂体积分数应大于0.2%。根 据原溶液的实际情况,选择实验的掺杂质量浓度范围 为0.013~0.130 mg·mL⁻¹。实验采用了两种规格的 石英比色皿:10 mm×10 mm和1 mm×10 mm,光路 长度分别为10 mm和1 mm。两种光路长度分别测 量了10个不同掺杂浓度的(CdSe/ZnS)/PMMA 样品 1,讨论量子点掺杂浓度与(CdSe/ZnS)/PMMA 样品 1,讨论量子点掺杂浓度与(CdSe/ZnS)/PMMA 的 PL峰值强度的关系。此外,在10 mm和1 mm 光路 长度的样品中选取了相同的5个掺杂浓度的 (CdSe/ZnS)/PMMA样品,记为样品2和样品3,结 合其 PL 光谱,讨论红移现象。所选取的CdSe/ZnS 量子点掺杂浓度如表1所示。

衣⊥	头短匹取的	Cuse/Zns)/	FIVIIVIA	的修示灰里仫皮	

Table 1 Do	ping mass	$\operatorname{concentration}$	of	(CdSe	(ZnS)	/PMMA	used i	in t	he	experiment
------------	-----------	--------------------------------	----	-------	-------	-------	--------	------	----	------------

DALA WEAD FILE

No.		Optical path /mm				
Sample 1	0.013	0.026	0.039	0.052	0.065	10
	0.078	0.078	0.091	0.117	0.130	10
Sample 2	0.013	0.026	0.039	0.052	0.065	10
Sample 3	0.013	0.026	0.039	0.052	0.065	1

3 结果和讨论

在波长为 479 nm 的半导体激光器(LD)激励作 用下,实测的 PMMA 基底中的 CdSe/ZnS 量子点的 吸收谱和发射谱如图 1 所示。图中量子点的掺杂质 量浓度为 0.039 mg•mL⁻¹。为了方便观察,图中已 将量子点的第一吸收峰值和发射峰值强度归一化。







由图 1 可见, PMMA 基底中 CdSe/ZnS 量子点 (直径为 5.5 nm)的第一吸收峰位于 600 nm,荧光 峰位于 615 nm,斯托克斯频移为 15 nm,与先前测 量的在正己烷中的吸收峰和发射峰波长一致。因 此,可认为 PMMA 基底没有改变 CdSe/ZnS 量子点 吸收谱和发射谱波长。对于其他掺杂浓度,情况类 似,不再赘述。

为了进一步观测(CdSe/ZnS)/PMMA 材料 PL 谱的时间稳定性,对样品 1 系列的发射谱,在样品制 备完成之后的 1、2、4、6 h 分别进行了测量。实验没 有发现样品的荧光发射峰波长和强度的变化,这说 明(CdSe/ZnS)/PMM 材料的荧光的时间稳定性 较好。

折射率是光纤的一个重要性能指标。为了制备 成光纤以及将来可与普通的石英光纤相联接,量子 点 PMMA 光纤的折射率应当尽量接近普通石英光 纤纤芯。用阿贝折射仪(2WAJ)在室温下测量了 PMMA 以及(CdSe/ZnS)/PMMA 两种材料薄片的 折射率。以中等掺杂质量浓度 0.039 mg·mL⁻¹为 例,经 10 次测量,结果如表 2 所示。

Table 2 Comparison of the refractive index between PMMA and (CdSe/ZnS)/PMMA

Material	Material Refractive index n					Average index \bar{n}
	1.4904	1.4906	1.4908	1.4906	1.4906	1 4007
PIMIMA	1.4908	1.4908	1.4908	1.4908	1.4908	1.4907
(C S / T S) / DMMA	1.4922	1.4920	1.4918	1.4922	1.4920	1 4020
(CaSe/ZnS)/PMIMA	1.4918	1.4920	1.4920	1.4920	1.4920	1.4920

根据表 2,PMMA 的平均折射率 $\bar{n}_1 = 1.4907$, (CdSe/ZnS)/PMMA 的平均折射率为 $\bar{n}_2 = 1.4920$ 。 掺入量子点之后,平均折射率增加 $\Delta \bar{n} = 0.0013$ 。对 于其他掺杂浓度,折射率的增加几乎相同,不再罗列。

CdSe 的 折 射 率 较 大(在 600 nm 处 为 2.703^[10]),由于掺入量子点的浓度较低,实际对 PMMA 基底材料的折射率改变的影响不大。这种 (CdSe/ZnS)/PMMA 材料的折射率与常规的石英 光纤纤芯的折射率相近,这有利于将来与石英光纤 的连接。

图 2 为样品 1 中(CdSe/ZnS)/PMMA 的 PL 峰 值强度随量子点掺杂浓度的变化,曲线是离散点的 数据拟合。拟合曲线可表达为

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\frac{c - 0.06342}{0.06106}\right)^2\right] \propto \exp\left[-\left(\frac{c - c_0}{0.06106}\right)^2\right],$$
 (1)

式中 $I_0 = 5424$, c 为量子点掺杂质量浓度, $c_0 =$

 $0.06342 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

由图 2 可见,在实验浓度范围内,PL 峰值强度 随掺杂质量浓度的变化呈单峰形状,这表明存在一 个可使荧光强度最大的掺杂质量浓度 c₀。在机理



质量浓度的变化

Fig. 2 PL peak intensity of (CdSe/ZnS)/PMMA as a function of doping mass concentration

上,可理解为在激励光源激励下,当量子点的掺杂浓 度质量为 c₀ 时,所产生跃迁的复合载流子数密度最 大,从而使得复合辐射的荧光最强。

下面作进一步分析。(1)式表示在 479 nm 激励光的作用下,量子点中处于价带的电子被激励到导带向下自发跃迁(返回到价带)产生的一种辐射,这种辐射与粒子如何被激励布居到上能级的激励源无关,因此,可以将它与自发辐射相联系。对于从能级2至1的自发辐射跃迁,其单位立体角跃迁辐射光强为

$$I \propto \frac{1}{4\pi} A_{21} N_2 h_{\nu_{21}},$$
 (2)

式中 A_{21} 为上能级跃迁几率, N_2 为上能级粒子数密度, h_{21} 为跃迁能。对于给定的激励源和给定的量子点, A_{21} 、 h_{21} 为常数,于是,h(1)、(2)式,有

$$N_2 \propto \exp\left[-\left(\frac{c-c_0}{0.06106}\right)^2\right]. \tag{3}$$

这是一个重要的关系式,它表示在给定激励光的作用 下,CdSe/ZnS量子点上能级粒子数密度(N₂)并不线 性地随掺杂质量浓度 c 的增加而增加,两者之间是一 个指数平方的关系。当掺杂质量浓度较低时,N₂ 较 少。随着掺杂质量浓度增加,N₂ 按指数平方律增加。 当掺杂质量浓度增大到 c₀ 之后,N₂ 反而下降(此时正 比于掺杂浓度的下能级粒子数密度是增加的)。当质 量浓度大于 0.13 mg·mL⁻¹之后,N₂ 降到很低,荧光 熄灭。随着掺杂浓度的增加,粒子与粒子之间的库仑 作用增强,使得粒子之间的非辐射弛豫跃迁(例如热 振动、声子辐射等)几率增加,从而抑制了上能级的辐 射跃迁几率,导致 PL 荧光强度降低或熄灭。

由(3)式进一步结合抽运源沿光纤的功率变化 方程等,就可以给出光纤放大器的最佳设计。

实测的样品 2 中 5 个掺杂浓度的(CdSe/ZnS)/ PMMA 的 PL 光谱如图 3 所示。随着量子点掺杂





浓度的增加,PL峰值波长有比较明显的红移,红移 量在 0~10 nm 之间。红移量与掺杂浓度之间的关 系如图 4 所示。





mass concentration

图 4 中红移量与掺杂浓度呈线性关系。其线性 关系拟合表达为

$$\lambda = 613.7 + 176.9231c, \qquad (4)$$

式中 λ 表示 PL 峰值波长斜率, $k = \frac{\Delta \lambda}{\Delta c} = 176.9231$ nm/(mg•mL⁻¹),即量子点掺杂质量浓度每增加 0.01 mg•mL⁻¹,峰值波长红移量约为 1.77 nm。

作为对照,图 5 给出样品 3(浓度与样品 2 相同,光路 1 mm)的 PL 谱。由图可见,PL 峰值波长 几乎没有可观测的红移,即红移不仅与掺杂质量浓 度有关,还与其经历的光路有关。分析图 3 和图 5 中的数据,可以推算出红移量 $\Delta\lambda \propto cL = k_0 cL$ (系数 $k_0 = (1.15 \sim 1.54) \times 10^{-5}$ mL · mg⁻¹,L 单位为 mm)。 k_0 描述了红移随掺杂质量浓度增加的斜率速 率,这里称之为红移速率。对于同为 PMMA 基底 但掺杂质量浓度不同, k_0 略有差异(主要是实验误 差)。另一方面,对于不同的基底材料(PMMA、UV



图 5 样品 3 (CdSe/ZnS)/PMMA 的 PL 光谱 Fig. 5 PL spectra of (CdSe/ZnS)/PMMA of sample 3 胶、甲苯等),根据文献[7,11-12]的测量,可知红移 速率不同,分别为: $k_0 \approx 3.57 \times 10^{-5} \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1}$ (甲 苯), $k_0 \approx 1.13 \times 10^{-5} \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1}$ (UV 胶),即 k_0 (甲 苯)> k_0 (PMMA)> k_0 (UV 胶)。

红移速率与基底材料有关,其原因来自于基材 的化学键与量子点表面界面的相互作用。对于不同 的基底材料,这种相互作用不同,使得量子点有效吸 收截面谱和发射截面谱发生变化,峰值波长产生移 动,从而使红移速率发生变化。

产生红移的原因分析:

从图 1 可知,由于斯托克斯频移的存在,使得量 子点的吸收谱与发射谱在 575~650 nm 波长范围 内有较大的重叠。这样,在该波长重叠区中,某量子 点所发射的荧光就会被与之相邻的量子点吸收。由 于激发的载流子不能自由向高能级跃迁,只能向低 能级跃迁,从而产生波长更长的二次辐射。二次辐 射与原波长辐射叠加,使得出射光谱出现红移。当 红移量达到斯托克斯频移大小时,由于在此波长上 已没有辐射(辐射截面大大减小),因此,红移不再发 生,即红移对量子点浓度的增加有一个极限,其极限 的大小为斯托克斯频移的大小。在本实验中,量子 点的斯托克斯频移为 15 nm,实验观测到的最大红 移约为 10 nm,其中 5 nm 的差别估计是由于实验没 有完全覆盖整个浓度范围所致。

此外,也可由有效质量近似理论来理解。对于 直径为5.5 nm的CdSe/ZnS量子点(外壳ZnS仅作 表面修饰以降低表面活性,对光谱的作用可忽略或 可当作微扰来处理),其尺寸与块材料的激子玻尔半 径(4.9 nm)相当,属中等偏弱约束的量子点。随着 掺杂质量浓度的增加,量子点之间的间距被不断缩 短,相邻量子点的电子和空穴之间的库仑作用增强, 或者说尺寸约束相对减弱,从而使得由尺寸约束产 生的辐射能降低,产生红移。该效应可称为红移的 浓度效应。

4 结 论

对于(CdSe/ZnS)/PMMA 材料,基底 PMMA 不改变 CdSe/ZnS 量子点的吸收和发射峰值波长。 在掺杂质量浓度为 0.013~0.130 mg•mL⁻¹范围 内,PL 峰值强度随掺杂浓度的增加先增大后变小, 室温下折射率增加 0.0013。当掺杂质量浓度为 0.06342 mg•mL⁻¹时,PL 峰值强度最大。当掺杂质 量浓度从 0.013 mg•mL⁻¹增加到 0.065 mg•mL⁻¹时, PL 辐射峰波长出现 0~10 nm 随掺杂质量浓度增大 的红移,最大红移量依赖于斯托克斯频移。红移产生 的原因为量子点的二次吸收-发射以及浓度效应。

本实验结果可为今后将(CdSe/ZnS)/PMMA 进一步制备成量子点光纤提供依据。

参考文献

- 1 M Asai, Y Inuzuka, K Koike, *et al.*. High-bandwidth gradedindex plastic optical fiber with low-attenuation, high-bending ability, and high-thermal stability for home-networks [J]. J Lightwave Tech, 2011, 29(11): 1620-1626.
- 2 T Ishigure, H Endo, K Ohdoko, *et al.*. Modal bandwidth enhancement in a plastic optical fiber by W-refractive index profile [J]. J Lightwave Tech, 2005, 23(4): 1754-1762.
- 3 C Cheng, X F Peng. Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations [J]. J Lightwave Tech, 2009, 27(10): 1362-1368.
- 4 K J Chen, H C Chen, M H Shih, et al.. The influence of the thermal effect on CdSe/ZnS quantum dots in light-emitting diodes [J]. IEEE J Lightwave Tech, 2012, 30(14): 2256-2261.
- 5 H Song, S Lee. Photoluminescent (CdSe) ZnS quantum dotpolymethylmethacrylate polymer composite thin films in the visible spectral range [J]. Nanotech, 2007, 18(5): 055402.
- 6 K Kyhm, S M Kim, J H Kim, et al.. Optical gain in CdSe nanocrystals [J]. J Luminescence, 2007, 122: 808-811.
- 7 Cheng Cheng, Lin Yanguo, Yan Jinhua. Propagation characteristic of photoluminescence spectra of CdSe/ZnS-quantum-dot doped fiber in an ultraviolet curable adhesive background [J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(6): 888-893.
 程 成,林彦国, 严金华. 以 UV 胶为纤芯本底的 CdSe/ZnS量 子点光纤光致荧光光谱的传光特性[J]. 光子学报, 2011, 40(6): 888-893.
- 8 Cheng Cheng, Wang Sunde, Ma Dewei. Preparation and spectra of CdSe-quantum-dot-doped PMMA fiber materials [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(3): 0316002.

程 成, 王孙德, 马德伟. PMMA 基底 CdSe 量子点光纤材料的 制备及其光谱[J]. 光学学报, 2011, 31(3): 0316002.

- 9 V I Klimov, A A Mikhailovesky, S Xu, et al.. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. Science, 2000, 290(5490): 314-317.
- 10 E D Palink. Handbook of Optical Constants of Solids: Index [M]. London: Academic Press, 1998. 177-199.
- 11 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.

12 Cheng Cheng, Lin Yanguo, Yan Jinhua. Red shift of photoluminescence spectrum of CdSe/ZnS-quantum-dot doped fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(4): 0406002.
程 成,林彦国,严金华. CdSe/ZnS 量子点光纤光致荧光光谱 的红移[J]. 光学学报, 2011, 31(4): 0406002.