

紫外胶固态纤芯PbSe量子点光纤制备及光谱测量

程 成 邵 尉

浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023

摘要 采用粒直径为4.4 nm的PbSe量子点及紫外(UV)固化胶,制备了掺杂质量浓度为0.1~6.0 mg/mL、不同长度的固态纤芯量子点光纤。通过测量量子点光纤吸收谱,确定了量子点光纤980 nm波长随掺杂浓度和光纤长度变化的吸收截面。测量了量子点光纤的光致荧光(PL)谱,其峰值光强随掺杂浓度和光纤长度变化,存在一个与最大峰值强度对应的掺杂浓度和光纤长度。实验结果有助于对PbSe量子点光纤放大器和激光器的进一步研究。

关键词 光纤光学; PbSe量子点; UV胶; 量子点掺杂光纤; 掺杂浓度; 光纤长度

中图分类号 TN304.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0906002

Preparation and Spectrum Measurement of PbSe Quantum-Dot Doped Fiber with a Solid Fiber Core of UV Gel

Cheng Cheng Shao Wei

Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

Abstract PbSe quantum dot (QD, in 4.4-nm diameter) doped fibers are prepared with a solid fiber core of UV gel, in doping concentration from 0.1 mg/mL to 6.0 mg/mL, and with different fiber lengths. By measuring the absorption spectra of QD doped fibers, the absorption cross-section of 980 nm varying with the doping concentration and the fiber length is determined. Measuring photoluminescence (PL) spectra of the doped fibers show that the PL-peak intensity varies with both the doping concentration and fiber length. Thus, there is an advisable doping concentration and fiber length corresponding to the maximum PL intensity. The results presented in this paper provide a support for development of PbSe-QD doped fiber amplifiers and lasers in the future.

Key words fiber optics; PbSe quantum dot; UV gel; quantum-dot doped fiber; doping concentration; fiber length

OCIS codes 060.2290; 060.2300; 160.2290; 300.1030; 300.2140

1 引 言

近年来,半导体纳米晶体量子点研究迅速发展,成为人们的研究热点。通过控制掺杂量子点的尺寸和类型,可以得到不同波长和带宽的吸收和发射谱,这些特性是天然元素不具备的。其中引人感兴趣的有IV-VI族的PbSe、PbS、PbTe量子点,它们的吸收-发射谱覆盖了包括常规近红外光纤通信1550 nm波段在内的相当宽的波带,使得有可能利用其波长可调的特点,制备出新型的红外光纤通信器件和激光器件^[1-2]。

在IV-VI族半导体量子点中,研究表明:PbSe量子点的荧光产率最高、所需的激励功率不大,比PbS、PbTe有更低的阈值和更高的增益,激发态寿命可达300 ns^[3],PbSe量子点优异的光学特性受到了人们更多的关注。国内外对于PbSe报道较多的是关于量子点的制备及光增益方面的研究,例如近年国内成功通过采用熔拉锥型光纤,将量子点涂覆于熔锥耦合器外面,通过光抽运来实现光信号的放大^[4]。Chillice等^[5]将PbS量子点高压喷涂在微结构光纤纤芯表面,观测到1000~1650 nm的辐射光谱。Shyju等^[6]利用真空蒸发法制得光学带隙为1.42~1.62 eV的PbSe量子点薄膜。Loiko等^[7]在铝硅酸玻璃基底中制备了PbSe、PbS量子点,量子点直径为7.5~9.5 nm(PbSe)和5.8~9.7 nm(PbS)。

收稿日期: 2015-04-20; 收到修改稿日期: 2015-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(61274124、61474100)

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光纤、量子点光纤放大器、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: S0420112706)

目前,量子点的制备技术已趋于成熟。由量子点作为增益介质构成的量子点器件,尤其是量子点光纤的研究仍有许多空白。对于光纤纤芯的表面涂覆,其对环境条件要求较为苛刻,而液态纤芯光学性能的稳定性有待考验。因此,制备出一种性能稳定、实验室方便易用且具有重要实用价值的固态纤芯 PbSe 量子点光纤。

此前,本课题组对量子点以及量子点光纤已经开展了一些研究工作,例如:制备了以正己烷、甲苯等本底的液态纤芯 CdSe/ZnS 量子点光纤^[8];测量了 CdSe/ZnS 量子点掺杂 PMMA 材料的光致荧光(PL)光谱^[9];测量了液态紫外(UV)胶基底中 PbSe 纳晶量子点的吸收截面和辐射截面^[10],这些工作尚未涉及 PbSe 量子点在固态纤芯本底中的光谱及传播特性。本文在上述工作的基础上,制备了以 UV 胶为固态纤芯本底的、不同掺杂浓度和不同光纤长度的光纤,测量了 980 nm 抽运光沿光纤传输的吸收系数和吸收截面,测量了光纤对 PL 辐射的吸收光谱和辐射光谱,确定了 PL 荧光光强随掺杂浓度和光纤长度变化规律,得到了吸收系数和吸收截面与量子点掺杂浓度的关系,以及 PL 辐射的峰值波长随量子点掺杂光纤的浓度和光纤长度的变化规律,确定了辐射光强最强时的掺杂浓度和光纤长度。

2 材料与方 法

2.1 量子点

实验采用的 PbSe 量子点分散于正己烷中,原初质量浓度为 25 mg/mL,由青岛星汉纳米科技有限公司提供。图 1 为采用高分辨透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin 型,荷兰 Philips-FEI 公司)测得的量子点的 TEM 图,由图可估计量子点的直径为 4.2~4.6 nm。

实验采用的 UV 胶为 NorlandNOA-61 型,其固化收缩率极低,折射率略高于光纤包层。UV 胶的吸收谱测量采用紫外-可见-近红外分光光度计(日本岛津,UV-3600 型,可测范围为 200~2600 nm,扫描精度为 1 nm),测量结果示于图 2。在 500~2500 nm 的可见与近红外波带,它的吸收率很低,再加上实验室操作方便,可固化,因此,很适合用作空芯光纤纤芯的本底材料。

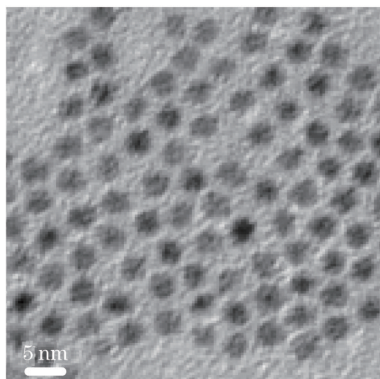


图 1 PbSe 量子点的 TEM 图

Fig.1 TEM image of the PbSe QDs

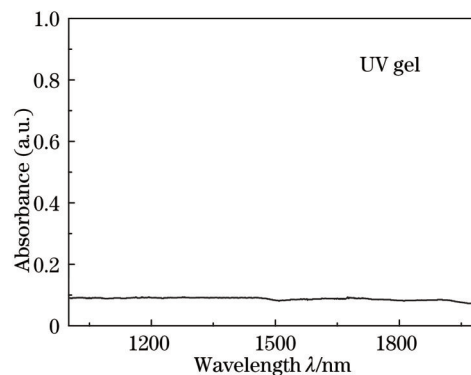


图 2 UV 胶的吸收谱

Fig.2 Light absorption spectrum of the UV glue

实验中,用微量移液器(法国 Gilson)取出不同体积的原初 PbSe 量子正己烷溶液,置于洁净容器瓶中。在高纯氩惰性气体保护环境中,用旋转蒸发仪在室温下挥发。待正己烷挥发完,将量子点掺入不同体积的 UV 胶中,在超声振荡器中振荡均匀。由于人们感兴趣的是量子点光纤的光增益和激射等,为了找到量子点光纤光致荧光(PL)谱的峰值强度与光纤长度和掺杂浓度的关系,根据对 PbSe 量子点激射阈值密度范围的估算(例如文献[1]),实验制备了掺杂质量浓度分别为 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 mg/mL 的量子点 UV 胶体,空芯光纤纤芯内/外径为 130/170 mm。经多次实验摸索,灌装采用如下的方法和步骤:光纤一端连接微量移液器,另一端连接抽真空设备。先抽空光纤内的残余气体,然后,用微量移液器将量子点胶缓慢匀速压入纤芯中。待胶体充满光纤纤芯后,用紫外光垂直照射连接真空设备的光纤端并使之沿光纤轴向缓缓平移至另一端,保持压力恒定,这样,就可以得到气泡极少或无气泡的固态纤芯量子点光纤。图 3 为固化后光纤断面在显微镜下的照片。

实验表明,这种固态纤芯的量子点光纤的光学光谱性能稳定,搁置一段时间后光谱没有变化,可适用于较宽的温度范围内,是一种较为理想的实验室量子点掺杂光纤。

2.2 量子点光纤的 PL 谱测量

实验安排如图4。激励光源为中心波长 980 nm 的掺铒光纤激光器(MClight-980 nm 型, 谱宽为 4 nm), 用

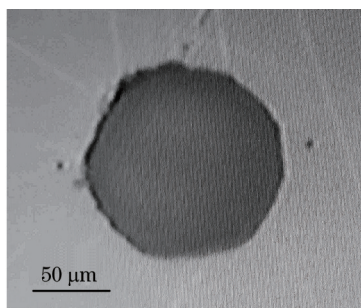


图3 量子点光纤截面图

Fig.3 Cross-section of the PbSe QD doped fiber

光纤适配器将激励光耦合到量子点光纤中。出射光经量子点光纤导入到红外光纤光谱仪(日本 Yokogawa 公司, AQ6730C 型, 扫描精度为 0.2 nm), 也可导入到光纤功率计(Newport 1830-c 型)来测量出射光功率。通过测量不同浓度、不同长度量子点光纤的 PL 谱和光功率, 可得 PL 峰值强度随掺杂浓度和光纤长度的变化, 也可得到抽运光强随光纤长度和浓度的变化。

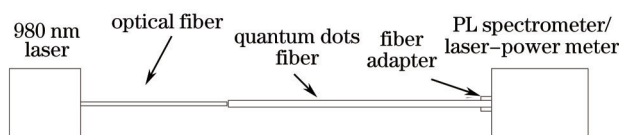


图4 量子点掺杂光纤的光致荧光光谱测量示意图

Fig.4 Schematic diagram of the PL-spectrum measurement on the quantum-dot doped fiber

3 实验结果与讨论

3.1 PbSe 量子点光纤对 980 nm 抽运光的吸收

图5为PbSe量子点灌入光纤之前的吸收谱和发射谱, 测量仪器分别为前述的UV-3600分光光度计和荧光光谱仪(英国 Edinburgh Instruments, FLS980 型, 测量范围为 200~5000 nm, 扫描精度为 1 nm)。由图可见, 量子点有 2 个吸收峰, 第 1 吸收峰波长 $\lambda_{p1} = 1365$ nm, 第 2 吸收峰波长 $\lambda_{p2} = 1170$ nm。由于本文采用的 PbSe 量子点是一种强约束量子点, 因此可用修正的 Brus^[11-12]公式, 通过第 1 吸收峰波长来估算量子点的粒径, 估算的粒径为 $d=4.61$ nm。进一步, 利用 Lipvskii 等^[13]对 PbSe 量子点吸收峰波长测量得到的经验公式 $\lambda_{p1} = 900 + 108d$, 可得 $d=4.3$ nm。结合 TEM 图, 本文采用 $d=4.4$ nm。

图5中, PbSe 量子点的荧光辐射峰波长为 1405 nm, 与吸收峰之间的斯托克斯频移为 40 nm。斯托克斯频移与量子点中的激子有关, 由于量子点的尺寸效应和量子约束效应, 量子点能级分裂增大, 带隙增宽, 导致吸收光谱产生蓝移, 从而产生斯托克斯频移, 这是量子点区别于体材料的一个重要特征。

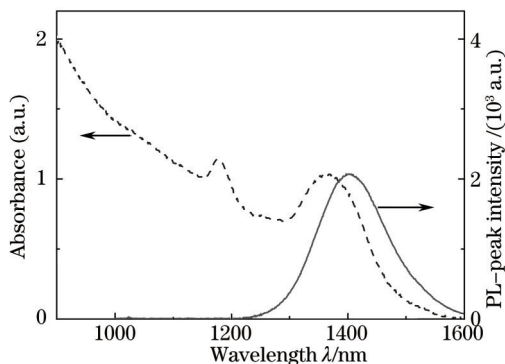


图5 PbSe量子点的吸收谱和发射谱

Fig.5 Absorption and PL emission of the PbSe QD

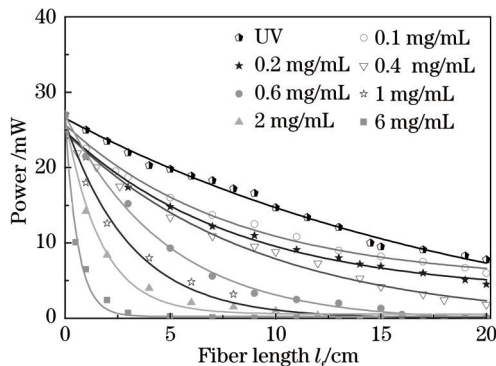


图6 980 nm 抽运光功率随光纤长度的变化

Fig.6 980-nm pumping power in the doped fiber as a function of fiber length

确定抽运光在光纤中的变化规律对量子点光纤的应用具有重要意义。图6为测量的980 nm抽运光强在量子点光纤中沿光纤长度的变化。由图可见,抽运光随光纤长度的增加呈指数衰减。掺杂浓度越大,衰减越快。随着掺杂浓度的减小,衰减速率变小。

光纤中的光衰减主要来自于吸收和散射。由于量子点的粒径远小于入射波长,因此,量子点的散射是瑞利散射。根据瑞利散射公式^[11]可知,其散射截面远小于吸收截面,因而,量子点光纤中光强的损耗主要来自于吸收。

由吸收引起的光强沿光纤的变化满足 Lambert-Beer 定律: $I = I_0 \exp(-\alpha l)$ (其中 I_0 是入射抽运光光强, α 为吸收系数, l 为光纤长度)。由图6可得吸收系数 $\alpha = 0.03 + 0.35c$, α 单位为 cm^{-1} , 其中 c 为量子点掺杂质量浓度, 单位为 mg/mL 。吸收系数随掺杂浓度线性增大, 其斜率系数为 $0.35 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 。该斜率系数与文献[10]的测量结果相符。当浓度 $c=0$ 时, 即为 UV 胶本底的吸收系数。

由吸收截面 $\sigma = \alpha m_q / c$ (其中 m_q 为量子点质量), 可得吸收截面随掺杂浓度的变化。为了对比验证实验所得吸收截面随浓度的变化, 选择与文献[10]相对应的浓度, 截面计算的结果如图7所示, 其中 σ_1 为本文测量的吸收截面(量子点直径 $d=4.4 \text{ nm}$), σ_2 是文献[10]的测量结果(量子点直径 $d=5.6 \text{ nm}$)。由文献[14]可知, 量子点的吸收截面 $\sigma \propto d^3$, 于是, 如果将本文的量子点粒径折算为 5.6 nm , 则其等效的吸收截面为 σ_3 。可见本文测量的 σ_1 与文献[10]测量的 σ_2 相当接近, 并且具有相似的指数变化规律。这说明虽然 PbSe 量子点来自于不同的制备技术和不同的批次, 但其吸收截面基本相同, 随掺杂浓度变化的规律也相同。

由已知的 980 nm 波长处的吸收本领, 结合图5和图6容易得到其他波长在光纤中的损耗。

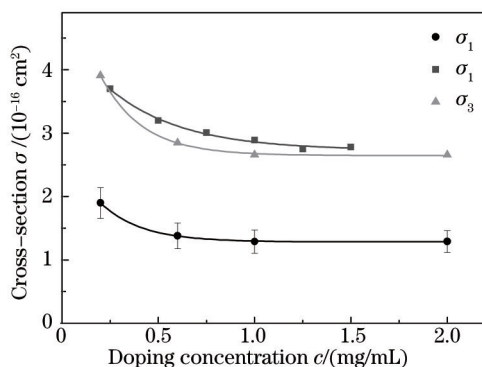


图7 PbSe量子点对980 nm波长的峰值吸收截面随掺杂浓度的变化

Fig.7 Peak-absorption cross-section at 980 nm of PbSe QD varying with the doping concentration

3.2 PL峰值强度与量子点光纤长度及掺杂浓度关系

为了寻找PL峰值强度与掺杂光纤长度及浓度之间的关系, 测量了PL谱最大光强随掺杂浓度的变化, 如图8所示。

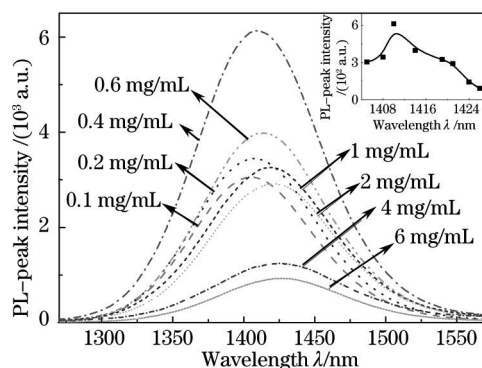


图8 不同浓度下PbSe量子点光纤的PL出射光谱

Fig.8 PL spectra of PbSe QD doped fiber for different doping concentrations

由图8可见,量子点的PL辐射峰为单峰,峰值波长位于1405~1425 nm之间(与掺杂浓度相关)。随着浓度的增加,峰值光强呈现先增大、后减小的现象。当掺杂浓度为0.4 mg/mL时,光强最大。峰值波长随浓度

的增加有红移产生(如右上角小图所示),图中最大红移量为 20 nm。

PL 峰值辐射光强随光纤长度和浓度的变化示于图 9。在同一抽运光功率条件下,PL 峰值光强随光纤长度的增加呈现从低到高、再由高到低的变化。每种浓度在不同光纤长度处都有一个最大峰值,浓度越高,达到最大 PL 光强的光纤长度越短。例如,对于浓度 $c=0.4 \text{ mg/mL}$,当光纤短于 7 cm 时,PL 峰值光强随光纤长度的增加而增大;至 7 cm 处达到最大;之后随着光纤的增长而减小。由此规律,可根据不同的掺杂浓度,选择 PL 光强最大时的光纤长度来作为量子点光纤增益型器件适用的光纤长度。

由 980 nm 激励产生的 PL 荧光沿光纤传播过程中,其辐射增益与吸收损耗相互竞争。当抽运光刚射入量子点光纤中时,抽运光很强,量子点吸收了抽运光的能量而被迅速激励到高能态(导带),导带中的电子向下复合跃迁形成 PL 光辐射,此时辐射大于吸收。随着光纤长度的增加,抽运光能量由于被沿途的量子点吸收而逐渐减弱,辐射与吸收达到平衡,PL 光强出现饱和。当光纤长度继续增加时,抽运光能量继续降低,此时吸收大于辐射,观测到的 PL 辐射光进一步减弱。对照图 6 和图 9,当光纤长度达到 15~20 cm 时,抽运光能量几乎被完全吸收,PL 辐射亦趋于零。

图 10 给出了测量的 PL 峰值光强随掺杂浓度的变化的直观图。由图可见,PL 峰值光强随浓度的变化呈现由低到高,再由高到低的过程。最大光强出现在掺杂浓度为 0.4 mg/mL 处。当掺杂浓度大于 1 mg/mL 时,

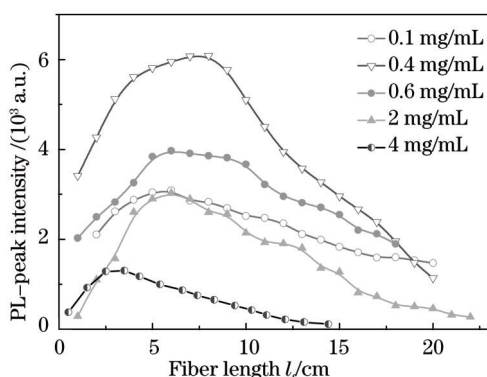


图 9 不同浓度下量子点的 PL 峰值光强随掺杂光纤长度的变化

Fig.9 PL-peak intensity of the PbSe QD varying with the fiber length for different concentrations

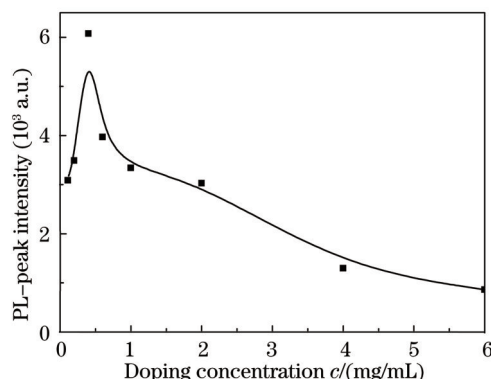


图 10 PL 峰值强度随量子点掺杂浓度的变化

Fig.10 PL-peak intensity varying with the doping concentration

PL 峰值光强对浓度的变化趋于不敏感。

简单分析图 10。当浓度较低时,量子点的空间间隔较大,量子点的光辐射可视为单粒子行为,其跃迁为电子与空穴的直接复合辐射,因而 PL 光强较强。当掺杂浓度提高时,量子点之间的距离靠近,由于量子点之间的相互作用,将产生能级上转换。能级上转换过程是两个激发态量子点在很近的空间距离内进行能量交换,当一个激发态量子点向另一个激发态量子点传输能量时,将使接受能量的量子点跃迁到较高能级,而失去能量的量子点则跃迁到较低能级,从而使得原能级频率的 PL 光辐射减弱。另一方面,在高浓度掺杂时,量子点尺寸效应引起的散射损耗也将增大^[15],这也抑制了 PL 峰值强度的增大。

3.3 PL 峰值波长与 PbSe 掺杂光纤浓度和长度关系

由图 11 可见,PL 峰值波长随光纤的长度增加呈近似线性增大,即出现了波长的红移。掺杂浓度越高,红移越明显,图中直线的斜率反映了红移的快慢。红移产生的原因是量子点掺杂光纤中存在“二次吸收-发射效应”。量子点的 PL 荧光在沿光纤传输的过程中被邻近的量子点吸收,由于受激载流子的量子效率低于 100%,不能自由跃迁到高能级,而只能跃迁到较低的能级,因此,量子点二次辐射的波长将增大,即产生“红移”^[16]。

影响红移速率的主要因素是量子点的吸收截面、发射截面以及两者之间的斯托克斯频移。此外,量子点本身的缺陷、量子点光纤的本底材料等也会对红移产生影响。在本实验中,实验观测到的主要是量子点本身引起的二次发射。

由于二次发射的存在,使得最终射出光纤的 PL 峰值荧光波长与光纤的长度以及掺杂浓度有关。因此,在建立光纤中辐射光强的传输方程时,如果考虑红移,则需要将辐射截面和吸收截面写为光纤长度和掺杂

浓度的函数,而不再仅仅是波长的函数。

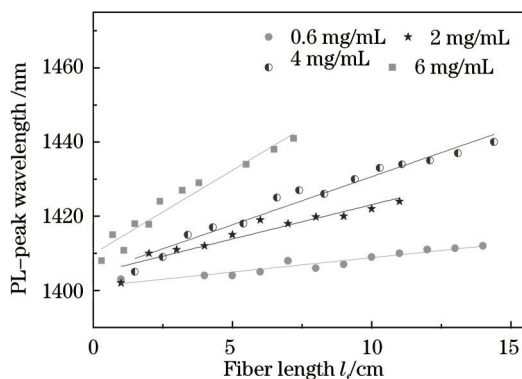


图 11 不同掺杂浓度下 PL 峰值波长随光纤长度的变化

Fig.11 PL-peak wavelength of PbSe QD as a function of fiber length with different concentrations

4 结 论

制备了一种 UV 固化胶为纤芯本底的 PbSe 量子点掺杂光纤,确定了量子点随掺杂浓度变化的、980 nm 波长的吸收截面和吸收系数,其吸收截面随掺杂浓度呈指数减小,吸收截面的大小及其变化规律与之前的报道相符。量子点光纤的 PL 谱为单峰,其峰值光强随掺杂浓度和光纤长度变化。掺杂浓度越高,达到最大光强所需的光纤长度越短,反之则长。故存在一个与掺杂浓度有关的、PL 峰值强度最大的光纤长度。该实验结果有助于 PbSe 量子点光纤增益型器件的研究。

参 考 文 献

- 1 Cheng Cheng, Cheng Xiaoyu. Principle of Nanophotonics Devices[M]. Beijing: Science Press, 2013: 159-268.
程 成,程潇羽. 纳米光子学及器件[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 159-268.
- 2 Zeng Feng, Zhu Xiaojun, Wang Wei. Research on background of CdSe/ZnS quantum-dot doped fiber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(1): 010606.
曾 风,朱晓军,王 伟. CdSe/ZnS量子点光纤纤芯基底的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(1): 010606.
- 3 H Du, C Chen, R Krishnan, *et al.*. Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals[J]. Nano Lett, 2002, 2(11): 1321-1324.
- 4 Shang Yana, Shi Qingpeng, Peng Fufei, *et al.*. Research on the technique of optical trapping semiconductor quantum-dots based on the evanescent field of tapered optical fiber[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0205006.
商娅娜,石庆鹏,庞拂飞,等. 熔锥光纤渐逝波场吸附半导体量子点技术研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0205006.
- 5 E F Chillce, R E Ramos-Gonzales, C M B Cordeiro, *et al.*. Luminescence of PbS quantum dots spread on the core surface of a silica microstructured optical fiber[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(44-49): 2397-2401.
- 6 T S Shyju, S Anandhi, R Sivakumar, *et al.*. Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thinfilms[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 353(1): 47-54.
- 7 P A Loiko, G E Rachkovskaya, G B Zacharevich, *et al.*. Optical properties of novel PbS and PbSe quantum-dot-doped alumino-alkali-silicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(15): 1840-1845.
- 8 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.
- 9 Cheng Cheng, Wu Ziqi. Photoluminescence spectra of the CdSe/ZnS quantum dot doped polymethylmethacrylate material[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(9): 0906003.
程 成,吴兹起. CdSe/ZnS量子点掺杂聚甲基丙烯酸甲酯材料的光致荧光光谱[J]. 光学学报, 2013, 33(9): 0906003.
- 10 Cheng Cheng, Xu Yinhui. Near IR absorption-emission cross-sections of IV-VI group PbSe quantum dots doped in UV gel[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(9): 0916002.
程 成,徐银辉. UV胶基底中 IV-VI 族 PbSe 纳晶量子点近红外光谱的吸收截面和辐射截面[J]. 光学学报, 2014, 34(9): 0916002.

- 11 LE Brus. Electronic wave-functions in semiconductor clusters experiment and theory[J]. Journal of Physical Chemistry, 1986, 90 (12): 2555-2560.
- 12 G Allan, C Delerue. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals[J]. Phys Rev B, 2004, 70(24): 245-321.
- 13 A Lipovskii, E Kolobkova, V Petrikov, *et al.*. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(23): 3406-3408.
- 14 C F Bohren, D R Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: John Wiley and Sons, 1991: 103-131.
- 15 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.
- 16 A Wolcott, V Doyeux, C A Nelson, *et al.*. Anomalously large polarization effect responsible for excitonic red shifts in PbSe quantum dot solids [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(7): 795-800.

栏目编辑: 王晓琰