

基于钠铝硼硅酸盐玻璃的近红外宽带 PbSe 量子点光纤的光传输特性

程成^{**}, 吴宜强^{*}

浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023

摘要 用高温熔融二次热处理法, 制备了钠铝硼硅酸盐 PbSe 量子点玻璃及量子点光纤。光纤中量子点的尺寸为 $4.73 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$, 吸收和辐射峰分别位于 1450 nm 和 1500 nm。测量了量子点光纤的吸收谱、光致荧光(PL)光谱、PL 峰值光强随抽运功率的变化, 以及 980 nm 抽运功率在光纤中的衰减系数、PL 峰值光强和 PL 峰值波长随光纤长度的变化。确定了量子点光纤随波长变化的衰减系数、抽运激励阈值功率和饱和功率。从能级跃迁、表面效应等方面解释了实验现象。

关键词 光纤光学; PbSe 量子点玻璃; 量子点玻璃光纤; 光致荧光; 光纤衰减系数; 能级跃迁

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1106001

Optical Propagation Characteristics of Near-Infrared Broadband PbSe Quantum-Dot-Doped Fiber Based on Sodium-Aluminum-Borosilicate Silicate Glass

Cheng Cheng^{**}, Wu Yiqiang^{*}

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

Abstract The sodium-aluminium borosilicate glass and quantum-dot (QD)-doped fiber are fabricated by the two-step high temperature annealing method. The QDs within the fiber have a size of $4.73 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$ and their absorption and emission peaks are at 1450 nm and 1500 nm, respectively. The absorption spectra, photoluminescence (PL) spectra and PL peak intensity versus pumping power are measured. The attenuation coefficient within the fiber at 980 nm pumping power and PL peak intensity and peak wavelength versus fiber length are also measured. The wavelength-dependent attenuation coefficient, pumping excitation threshold and saturation power in the QD-doped fiber are determined. The experimental phenomena is explained from the aspects of energy-level transition, surface effects, and so on.

Key words fiber optics; PbSe quantum dot doped glass; quantum dot doped glass fiber; photoluminescence; fiber-extinction coefficient; energy level transition

OCIS codes 060.2290; 160.2290; 160.4236; 140.4480; 160.2750

1 引 言

半导体量子点(QD)是一种准零维纳米晶体, QD 具有的独特的量子限域效应、量子尺寸效应和表面效应等性质使其在电学、光学和磁学等方面展现出与宏观体材料不同的特性^[1]。IV-VI 族半导体量子点(如 PbSe、PbS)的荧光发射峰值几乎覆盖了整个近红外波段(1000~2300 nm), 在红外领域有

广泛的应用, 因而引起了人们的极大关注^[2-3]。

量子点玻璃的制备方法主要是高温熔融法, 近年来已有很多相关的报道。Melekhin 等^[4]制备了 PbSe 量子点磷酸盐玻璃, 量子点尺寸为 4~18 nm, 吸收峰位于 1540 nm。Loiko 等^[5]在 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 基础玻璃配料中, 制备出了 PbS 和 PbSe 量子点, 观察到了量子点玻璃的光致发光, 其中 PbS 量子点吸收峰波长位于 1500~2100 nm,

收稿日期: 2018-04-16; 修回日期: 2018-05-20; 录用日期: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(61274124, 61474100)

* E-mail: 1135441867@qq.com; ** E-mail: chengch@zjut.edu.cn

量子点平均直径为 5.8~9.7 nm, PbSe 量子点吸收峰波长位于 1800~2100 nm, 量子点平均直径为 7.5~9.5 nm。Kannan 等^[6]在 PbO-ZnO-P₂O₅-PbSe 玻璃基底中, 在干燥条件下, 利用标准熔化淬灭法制备出了量子点尺寸为 2~5.3 nm 的磷酸铅掺杂玻璃。Kolobkova 等^[7]在 NaO-P₂O₅-Ga₂O₃-AlF₃-ZnO-PbF₂ 基础玻璃配料中, 制备出了 PbSe 量子点玻璃, 量子点尺寸为 4.1~9.1 nm, 吸收峰范围为 1200~2100 nm。以上报道中的 PbSe 量子点玻璃分别由不同的方法制备而成, 研究人员在不同的基础玻璃配料中均观测了量子点的吸收谱, 但对于玻璃的光致发光性能报道甚少。量子点发光性能是量子点玻璃及其光纤的一个重要参量, Cheng 等^[8]采用高温熔融二次退火法在硅酸盐玻璃基底中制备出 PbSe 量子点, 其晶粒尺寸为 3.5~4.7 nm, 掺杂体积分数为 2%。Cheng 等观测到玻璃有明显的光致荧光(PL), 荧光中心波长位于 1220~1279 nm, 半峰全宽(FWHM)为 200 nm。

量子点光纤是目前人们积极探索的一个课题。经过近几年的研究发展, 制备量子点光纤的技术主要有以下几条技术路线: 1) 将量子点掺入到光传输介质中[例如 UV 胶(紫外固化胶)、正己烷等], 再将其灌入空芯光纤, 制得液态纤芯量子点光纤。该技术的优点是成品量子点荧光性能好、量子点分布均匀, 缺点是光纤的稳定性较差^[8]。2) 先将普通光纤做拉锥处理, 然后将量子点胶体涂覆在光纤外面的锥形区域, 从而制备出量子点光纤^[9]。该技术的特点是倏逝波激励、易于与普通光纤耦合, 缺点是增益较低、量子点涂覆层裸露易受外界的影响。3) 先通过高温熔融法和拉丝法制得玻璃光纤, 再对光纤进行二次热处理, 得到含量子点的玻璃光纤。例如, 文献[10]中用高温熔融法制备了含 PbSe 成分的钠铝硼硅酸盐玻璃, 对玻璃熔体进行拉丝后再经过退火处理, 最终制备出直径为 60~100 μm 的 PbSe 量子点玻璃光纤, 但是文献[10]没有对量子点光纤的光传输特性作进一步的研究。由于量子点在玻璃基质中相当稳定, 而玻璃光纤技术与目前大规模工业生产的光纤技术相兼容, 因而, 从长远来看, 量子点玻璃光纤应该是量子点光纤的发展方向。

本文在前期工作的基础上, 在实验室中通过高温熔融二次退火法在相同的热处理条件下制备得到了钠铝硼硅酸盐 PbSe 量子点玻璃以及 PbSe 量子点光纤。观测了量子点玻璃及量子点光纤的透射电

镜(TEM)图, 得到了量子点在块玻璃以及光纤中的粒子尺寸、密度以及粒度分布等情况。测量了量子点光纤以及块玻璃的吸收谱, 结合实测的 980 nm 抽运功率在量子点光纤中的损耗, 给出了在 600~1600 nm 波长范围中衰减系数随波长的变化。以 980 nm 激光器为激励光源, 测量了量子点光纤的 PL 峰值光强以及峰值波长随光纤长度的变化, 确定了 PL 辐射光强最大时所对应的光纤长度。通过量子点能级跃迁模型, 解释了实验观测到 PL 光强的谱分布以及峰值波长随光纤长度变化的现象, 给出了量子点光纤的激励阈值功率与功率面密度。

2 材料的制备及表征

2.1 配料

玻璃基底配料选用 SiO₂、Na₂CO₃、Al₂O₃、B₂O₃、ZnO 和 AlF₃·3H₂O, 量子点前驱体选用 PbO 和 Se 粉。SiO₂、Na₂CO₃、Al₂O₃、B₂O₃、ZnO、AlF₃·3H₂O、PbO 和 Se 的质量比为 58.7:15.7:4.0:4.5:8.9:2.2:1.5:1.5, 其中 AlF₃·3H₂O 为化学纯试剂, 其余均为分析纯试剂。SiO₂ 和 B₂O₃ 为网络形成体, Na₂CO₃ 为网络外体。ZnO 和 Al₂O₃ 为网络中间体, 其中的 Al₂O₃ 用来调节玻璃的形成能力, ZnO 用来减少硫族元素的挥发。ZnO 和 Al₂O₃ 有助于量子点合成, 可使玻璃中量子点的尺寸分布均一。PbO 和 Se 粉作为 PbSe 量子点的引入体, 同时在玻璃配合料中加入了一定量的碳粉, 起还原作用, 防止玻璃熔体中 Se 被氧化。Na₂CO₃ 是助溶剂, AlF₃ 作为量子点生长的有效晶核剂, 能加速玻璃的形成, 降低玻璃液的黏度和表面张力, 从而促进玻璃液澄清和均化。

2.2 制备

实验室量子点玻璃光纤的制备分三个阶段进行: 1) 高温制备 PbSe 玻璃熔体; 2) 对玻璃熔体进行光纤拉丝, 获得 PbSe 块玻璃; 3) 在相同的热处理条件下分别对光纤和块玻璃进行退火处理, 并对在光纤和玻璃中形成的量子点进行对比观测。

第一步: 玻璃熔体的制备。将配合料放入搅拌机中混合均匀, 充分搅拌 5 min, 然后装入刚玉坩埚并封盖好, 将坩埚置于箱式高温烧结炉(合肥科晶材料技术有限公司生产的 KSL1700X 型)中, 保持 1400 °C 高温熔融 1 h 后取出, 得到 PbSe 玻璃熔体。此时, 玻璃熔体中并不含有 PbSe 量子点。

第二步: 分别制备光纤与块玻璃。将坩埚从

1400 °C 箱式高温烧结炉中取出, 倒出玻璃熔体, 拍成块玻璃。采用实验室常用的拉丝法^[10], 将细铁丝插入玻璃熔体后迅速在竖直方向拉伸, 在铁丝端头可形成长度为几十厘米的光纤。此方法拉制的光纤直径为 60~100 μm(跟拉丝的速度有关), 光纤直径均匀、截面圆度好、表面粗糙度小, 可与抽运光实现低损耗光耦合。

第三步: 对光纤及块玻璃分别进行退火热处理。将光纤放入管式炉(合肥科晶材料技术有限公司生产的 OTF-1200X 型), 将块玻璃放入箱式高温烧结炉, 设置相同的退火温度和时间。所设置的退火温度和时间采用文献^[10]的最优条件(600 °C、7.5 h)。最后, 分别得到含 PbSe 量子点的块玻璃与量子点光纤。用此种方法制备的量子点块玻璃和光纤的均匀性较好, 仅仅与采用高纯度的基础配料及搅拌均匀程度有关, 与块玻璃体积、光纤体积、退火过程中存在内外温度梯度等因素几乎无关。

2.3 表征

分别取适量量子点玻璃与量子点光纤样品, 用玛瑙研钵将其研磨成粉末, 然后采用荷兰 Philips- FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300 kV 高分辨透射 TEM 分析样品中 PbSe 量子点的形貌、尺寸和分布等。图 1(a)和(b)分别给出了在相同热处理条件下玻璃和光纤两个样品中 PbSe 量子点的 TEM 图, 图中黑灰色的颗粒为 PbSe 量子点。图 1(c)和(d)为高倍率 TEM 图, 从图中可以看到量子点内部有精细的周期性晶格结构, 量子点的分布相对均匀。采用 Nano Measurer 软件, 得到量子点的粒度分布如图 1(e)和(f)所示, 其中玻璃和光纤样品中的量子点中心粒径分别为 $4.61 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$ 和 $4.73 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$ ($\pm 0.25 \text{ nm}$ 表示粒径分布的 FWHM)。与用纳米化学法制备的离散 PbSe 量子点相比, 采用高温熔融法制备的量子点的尺寸分布较宽, 因而更适用于需要宽粒度分布的宽带光纤放大器。

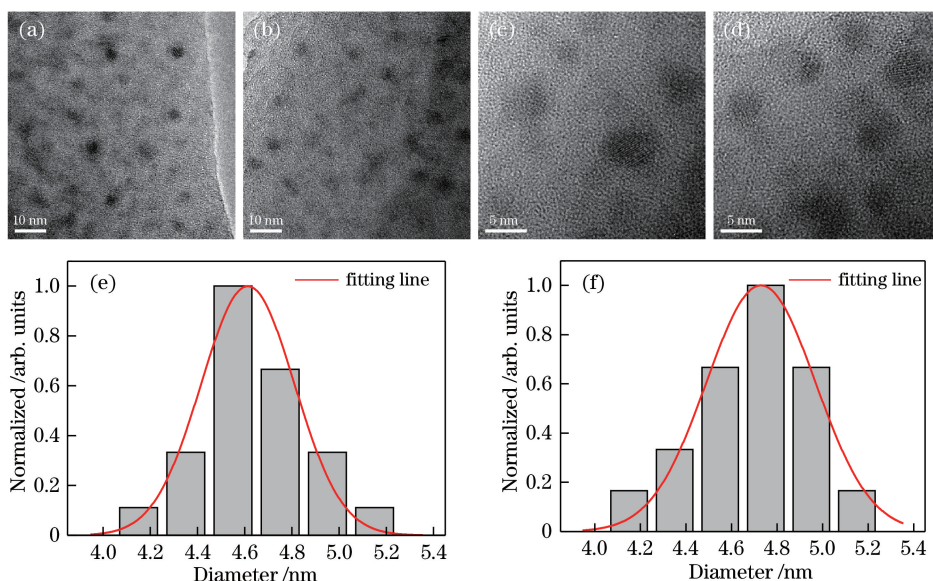


图 1 在相同热处理条件下制备的 PbSe 量子点块玻璃和光纤的 TEM 图及其归一化粒径分布图。(a) 块玻璃的 TEM 图; (b) 光纤的 TEM 图; (c) 块玻璃高分辨 TEM 图; (d) 光纤高分辨 TEM 图; (e) 块玻璃中 PbSe 量子点的归一化粒径分布图; (f) 光纤中 PbSe 量子点的归一化粒径分布图

Fig. 1 TEM images of PbSe QD-doped bulk glass and fiber fabricated under identical heat-treatment conditions and their normalized particle-size distributions. (a) TEM image of bulk glass; (b) TEM image of fiber; (c) high-resolution TEM image of bulk glass; (d) high-resolution TEM image of fiber; (e) normalized particle-size distribution of PbSe QDs in bulk glass; (f) normalized particle-size distribution of PbSe QDs in fiber

测量量子点玻璃的吸收谱时, 先将玻璃表面磨平并进行抛光, 然后再进行测量。测量量子点光纤的吸收谱时, 用玛瑙研钵将光纤研磨成粉末并掺入 UV 胶, 制备成量子点胶体并涂抹在载玻片上测量。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(测量范围为 900~

2700 nm, 扫描精度 1 nm) 测量样品的吸收谱。采用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLSP920 型荧光光谱仪(测量范围为 1200~3500 nm, 扫描精度测量为 1 nm, 激励波长为 1064 nm) 测量样品的 PL 谱。测量量子点玻璃和光纤的 PL 光谱时, 激励光源分别采用氙灯和 980 nm 固体激光器(型号为

MCPL-980-750-FC/APC-TI, 供应商为深圳市铭创光电有限公司), 其 FWHM 为 0.2 nm, 最大输出功率为 500 mW, 可实现单模尾纤输出。激光器尾纤与量子点光纤连接时, 采用空心套管的方式进行连接, 对量子点光纤连接端口进行拉锥处理, 并在连接处涂抹光纤匹配液, 以便其能更好地与抽运激光器尾纤进行耦合。同时, 在套管两端口用 UV 胶进行固化, 以便减小因接口活动而导致附加的连接损耗。用光纤切割刀切割光纤端口, 然后用研磨盘磨平光纤端口, 实测的连接损耗为 2 dB。

3 实验结果和分析

3.1 量子点玻璃与量子点光纤的吸收谱

图 2 为 PbSe 量子点玻璃和量子点光纤的吸收谱, 由图可见, 量子点玻璃及光纤具有相似的吸收行为, 都呈典型的负指数下降的形态。两者的区别在于: 量子点光纤在短波长区的吸收比块玻璃更强; 在 1300 nm 波长区附近, 两者的吸收比较接近; 当波长大于 1500 nm 时, 光纤的吸收变得比块玻璃弱。此外, 光纤的第 1 吸收峰波长 $\lambda_{p1} = 1450$ nm (对应能级跃迁为 $1S_h \rightarrow 1S_e$, 能级跃迁见图 3), 第 2 和第 3 吸收峰不明显。块玻璃的第 1 吸收峰波长 $\lambda_{p1} = 1400$ nm ($1S_h \rightarrow 1S_e$), 第 2 吸收峰波长 $\lambda_{p2} = 1190$ nm ($1S_h \rightarrow 1P_e$), 第 3 吸收峰已完全退化。可见在相同的热处理退火条件下, 量子点光纤的光谱吸收行为与块玻璃相比有一些变化, 其第 1 吸收峰波长增大了 50 nm。

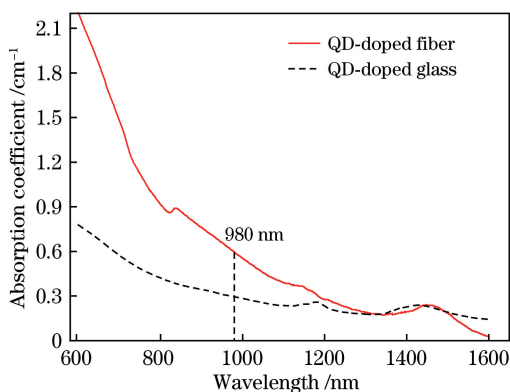


图 2 PbSe 量子点玻璃与光纤的吸收谱以及随波长变化的吸收系数

Fig. 2 Absorption spectra of PbSe QD-doped glass and fiber and wavelength-dependent absorption coefficient

描述量子点带隙随量子点粒径变化的 Brus 公式的扩展表达式为^[11]

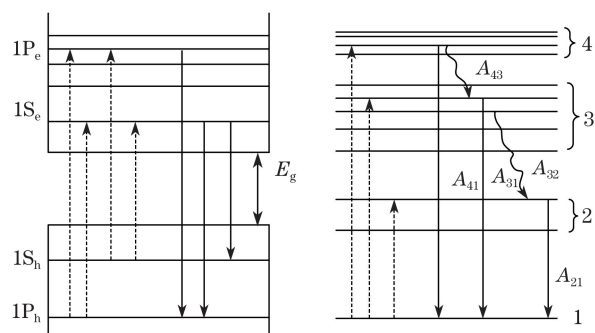


图 3 PbSe 量子点的能级跃迁示意图

Fig. 3 Schematic of energy-level transitions of PbSe QD

$$E(a) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 a} - 1.1144 \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 a}, \quad (1)$$

式中: a 为量子点直径; μ 为激子折合质量 ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, 其中 m_e^* 为电子的有效质量, m_h^* 为空穴的有效质量); \hbar 为约化普朗克常量; e 为电子电荷; $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 分别为真空介电系数、量子点介电系数、本底材料介电系数; E_g 为块材料带隙能。(1) 式中第二项为量子点尺寸约束能, 第三项为激子库仑势, 第四项为文献[11]最近扩展的与介质表面极化效应有关的修正势。由(1)式可知, 单尺寸量子点的带隙能是粒径的单值函数。由图 1(e)和(f)可知, 在相同的热处理条件下, 光纤中的量子点的平均粒径比块玻璃中的大 0.12 nm。(1) 式中 $\mu = 2.94 \times 10^{-32}$ kg, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F·m⁻¹, $\epsilon_1 = 2.072 \times 10^{-10}$ F·m⁻¹[12], $\epsilon_2 = 7.083 \times 10^{-11}$ F·m⁻¹[13], 玻璃中的量子点直径 $a = 4.61$ nm, 光纤中的量子点直径 $a = 4.73$ nm, 可计算得到量子点光纤的带隙相对于块玻璃红移了 0.0271 eV (52.70 nm), 该计算的红移量与图 2 吸收谱峰值波长移动量的测量结果 (50 nm) 相当接近。

对于在相同的热处理条件下光纤中量子点的粒径比块玻璃大的原因分析如下: 在量子点析晶过程中, 光纤的等效表面积比块玻璃大, 因而在同等面积上有更多的粒子位于光纤表面。这些位于光纤表面的粒子受到玻璃本底网格的作用力较小, 因而其在表面附近更容易发生 $Pb^{2+} + Se^{2-} \rightarrow PbSe$ 的离子复合反应, 使得在相同的温度和热处理时间的条件下所形成的 PbSe 量子点粒径更大。而块玻璃的等效表面积小, 块玻璃表面的等效粒子比光纤表面少, 因此块玻璃中的 PbSe 量子点粒径会比较小。此外, 在退火热处理过程中, 块玻璃体内外的温度梯度比细光纤的要大, 这也可能是造成粒径存在差异的

一个原因。

3.2 量子点光纤 PL 光强的谱分布

在不同的抽运功率下测量的 PbSe 量子点光纤的 PL 辐射谱如图 4 所示,其中量子点光纤长度为 2 cm,直径为 80 μm 。由图 4 可知,光纤 PL 辐射谱呈三峰形态,峰值波长分别为 1233,1349,1501 nm。PL 强度随抽运功率的增强而增大。

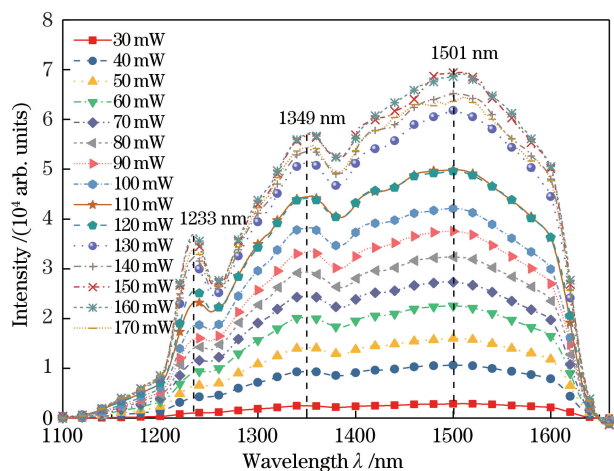


图 4 在不同的抽运功率下 2 cm 长的 PbSe 量子点光纤的 PL 辐射谱

Fig. 4 PL spectra of 2 cm long PbSe QD-doped fiber under different pumping powers

根据图 4 的 PL 辐射谱的形态并参照 PbSe 量子点能级跃迁图 3 可知:1501 nm 是 $1S_c-1S_h$ 之间的辐射跃迁 ($2 \rightarrow 1$),1349 nm 是 $1S_c-1P_h$ 之间的辐射跃迁 ($3 \rightarrow 1$),1233 nm 是 $1P_c-1P_h$ 之间的辐射跃迁 ($4 \rightarrow 1$)。在抽运光的激励下,PbSe 量子点吸收抽运光能量后从价带顶部附近(基态能级 1)跃迁到导带中较高的能级 3 和能级 4(图 3 虚线所示)。导带能级 3 和 4 的粒子跃迁有两条跃迁通道:一条跃迁通道是通过带内热碰撞弛豫无辐射快速布居到能级 2(约 6 ps^[14]),然后从能级 2 辐射跃迁返回价带并产生 1501 nm 荧光光子 ($2 \rightarrow 1$);图 4 的 PL 谱有三个谱峰的形态,故第二条跃迁通道是能级 3 和 4 的粒子直接辐射跃迁回基态能级 1,即 ($3 \rightarrow 1$) 和 ($4 \rightarrow 1$),分别辐射出 1349 nm 和 1233 nm 的光子。由于导带能级 3 和 4 的弛豫速率极快,处于能级 3 和 4 上的粒子几乎为零,因此,PbSe 量子点实际上可用二能级近似来描述。

结合图 4,可得到量子点光纤 PL 峰值强度随抽运功率的变化如图 5 所示。当抽运功率为 30 mW 时,PL 光强开始出现;随着抽运功率逐渐增大,PL 光强呈线性增长;当抽运功率增大到大约 140 mW(功

率面密度 $p_{\text{sat}} = 2.78 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时,PL 光强出现饱和。PL 光强产生饱和原因是随着抽运光功率的增大,位于基态的量子点已经全部被激励到高能态,即粒子数已经完全反转,从而使得向下跃迁的粒子数不再增加。此外,由图 5 所示 PL 光强随抽运光功率线性增加的规律可知,PL 峰值光强为零时的抽运功率为 26 mW,该抽运功率可看作是激励阈值。根据实验中光纤的接口损耗(2 dB)可知,入纤的激励阈值功率是 16.4 mW(功率面密度 $p_{\text{th}} = 3.26 \times 10^2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)。文献[9]报道用倏逝波激励的锥形光纤的 PbS 量子点的激励阈值功率为 10 mW,其锥形区域腰径(约 15 μm)处的阈值功率面密度为 $p_{\text{th}} = 5.66 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对比可知,本文的激励阈值远小于文献[9]的结果,存在差异的原因应当与激励方式以及量子点种类有关。

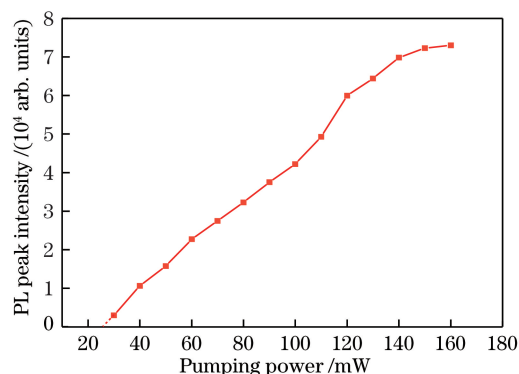


图 5 PbSe 量子点光纤 PL 峰值强度随抽运功率的变化
Fig. 5 PL peak intensity of PbSe QD-doped fiber versus pumping power

3.3 抽运功率在光纤中的衰减

实验测量了 980 nm 抽运光在光纤中的衰减情况,如图 6 所示。980 nm 激光的输出功率为 60 mW,经过 2 dB 的接口衰减,进入量子点光纤端面的功率为 37.9 mW。由图 6 可见,测量的抽运光功率随光纤长度的增加呈指数衰减。由 Lambert-Beer 定律^[8],

$$I = I_0 \exp(-\alpha L), \quad (2)$$

式中: α 为衰减系数; L 为光纤长度。由于光纤玻璃本底的吸收很小,量子点的粒径远小于入射波长,光在光纤内部的散射是瑞利散射,损耗很小也可忽略^[8]。因此,上述的衰减主要是由量子点吸收造成的,衰减系数亦可看作是吸收系数。由图 6 可得,量子点光纤对 980 nm 波长的吸收系数为 $\alpha = 0.59 \text{ cm}^{-1}$ 。于是,根据实测的吸收谱分布,可以确定量子点光纤在整个波带(600~1600 nm)中的吸收系数为 $\alpha = 2.18 \sim 0.028 \text{ cm}^{-1}$ 。作为对比, Jacob

等^[15]报道了 PbSe 量子棒的吸收系数为 $\alpha = 1 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$, 略大于本文 PbSe 量子点光纤的吸收系数。此外, 以 UV 胶为纤芯本底的 PbSe 量子点掺杂光纤的吸收系数为 $0.13 \sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ^[8] (该值依赖于掺杂浓度, 其掺杂浓度范围为 $0.4 \sim 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 与本文的结果基本一致。

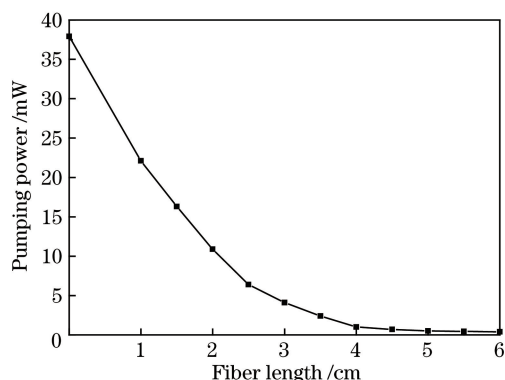


图 6 抽运光功率在光纤中的衰减情况

Fig. 6 Attenuation of pumping power within fiber

3.4 量子点光纤与块玻璃的 PL 谱

图 7 给出了量子点光纤与量子点块玻璃的 PL 发射强度谱, 其中量子点光纤长度从 1.5 cm 以间隔 0.5 cm 逐渐增加到 5 cm。由图可见, 块玻璃的 PL 辐射峰位于 1410 nm, 而光纤的 PL 辐射峰位于 1500 nm 以外的区间, 且随光纤长度的变化而变化。与图 2 的吸收谱比较可知, 量子点块玻璃和光纤 (长度 2 cm) 的斯托克斯频移分别为 10 nm 和 50 nm, 即光纤形态的斯托克斯频移比块玻璃增大了很多。众所周知, 斯托克斯频移越大, 在辐射波带内就越有利于避免辐射光子在光纤沿途被吸收, 从而提高光放大效率, 这也是本文量子点光纤的一个特点或优点。

PL 峰值光强和峰值波长随光纤长度的变化示于图 8。由图 8 可见, 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, 即存在一个 PL 峰值光强最大的光纤长度, 该长度为 2 cm。选择该光纤长度, 可得到最大 PL 光强, 这可成为设计光纤放大器的依据之一。由图 8 还可见, 光纤存在峰值波长随光纤长度变化而变化的“红移效应”^[16], 这是由于 PL 光强在沿光纤传输的过程中被邻近的量子点吸收, 造成二次发射。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, 量子点二次发射的波长增大。在图 8 所示的光纤长度范围内, 最大红移量为 $\Delta\lambda = 12 \text{ nm}$ 。

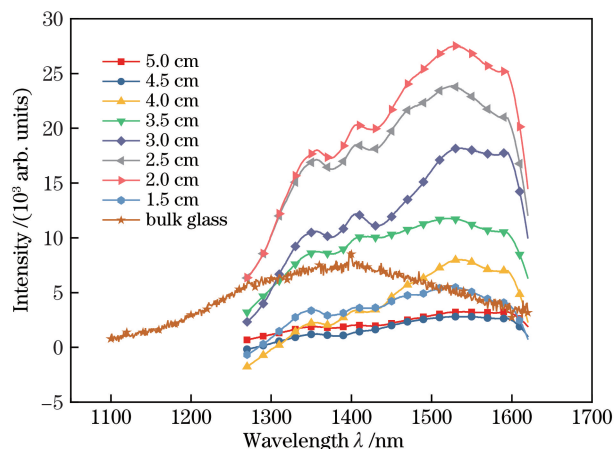


图 7 PbSe 量子点光纤与块玻璃的 PL 发射谱

Fig. 7 PL emission spectra of PbSe QD-doped fiber and bulk glass

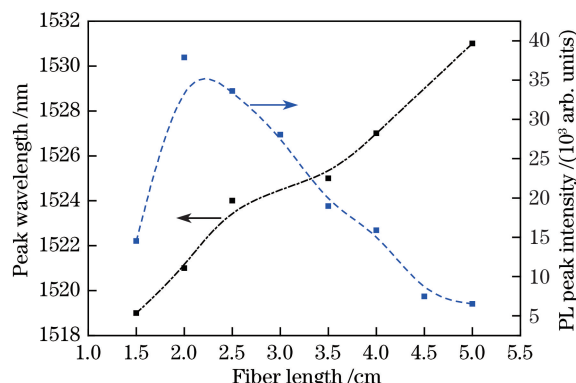


图 8 PbSe 量子点光纤 PL 峰值光强和峰值波长随光纤长度的变化

Fig. 8 PL peak intensity and peak wavelength of PbSe QD-doped fiber versus PbSe QD-doped fiber length

4 结 论

通过熔融退火二次热处理以及拉丝等, 在相同的热处理条件下得到了 PbSe 量子点块玻璃和量子点光纤, 块玻璃和光纤中量子点的尺寸分别为 $4.61 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$ 和 $4.73 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$ 。量子点块玻璃的吸收峰和辐射峰分别位于 1400 nm 和 1410 nm; 量子点光纤的吸收峰和辐射峰分别位于 1450 nm 和 1500 nm。光纤的吸收-辐射峰波长与块玻璃相比有红移, 这与退火过程中光纤中的量子点相对更多地聚集于光纤表面从而易形成较大粒径有关。量子点光纤比块玻璃有更大的斯托克斯频移。量子点光纤的吸收随光纤长度的增加呈指数下降, 在 $600 \sim 1600 \text{ nm}$ 波长区, 吸收系数为 $2.18 \sim 0.028 \text{ cm}^{-1}$ 。量子点光纤的 PL 辐射光强随激励功率增加而呈线性增大, 其激励阈值功率面密度为

$3.26 \times 10^2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 饱和功率面密度为 $2.78 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。量子点光纤的荧光辐射强度随光纤长度而变化, 呈单峰形态, 即存在一个最佳量子点光纤长度, 使得该长度的量子点光纤的荧光辐射具有最大强度。

参 考 文 献

- [1] Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [2] Zaiats G, Shapiro A, Yanover D, *et al.* Optical and electronic properties of nonconcentric PbSe/CdSe colloidal quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2444-2448.
- [3] Litvin A P, Parfenov P S, Ushakova E V, *et al.* PbS quantum dots in a porous matrix: optical characterization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(23): 12318-12324.
- [4] Melekhin V G, Kolobkova E V, Lipovskii A A, *et al.* Fluorophosphate glasses doped with PbSe quantum dots and their nonlinear optical characteristics[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, 34(4): 351-355.
- [5] Loiko P A, Rachkovskaya G E, Zacharevich G B, *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.
- [6] Kannan P, Choudhary A, Mills B, *et al.* Growth of PbSe quantum dots within high-index lead-phosphate glass for infrared saturable absorbers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(1): 197-200.
- [7] Kolobkova E V, Polyakova A V, Abdrshin A N, *et al.* Nanostructured glass ceramic based on fluorophosphate glass with PbSe quantum dots[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2015, 41(1): 127-131.
- [8] Cheng C, Cheng X Y. Nanophotonics and applications of quantum dots[M]. Beijing: Science Press, 2017: 96-255.
- 程成, 程潇羽. 量子点纳米光子学及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 96-255.
- [9] Pang F F, Sun X L, Guo H R, *et al.* A PbS quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave[J]. *Optics Express*, 2010, 18(13): 14024-14030.
- [10] Cheng C, Xi Z Y, Yao J H. Preparation of PbSe-quantum-dot-doped-silicate glass fiber and the fiber photoluminescence spectrum[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 0616001.
- 程成, 席子扬, 姚建华. PbSe量子点硅酸盐玻璃光纤的制备及光纤光致荧光光谱特性[J]. *光子学报*, 2017, 46(6): 0616001.
- [11] Cheng C, Wang G D, Cheng X Y. Effects of surface polarization on the bandgap and the absorption-peak wavelength of quantum dot at room temperature[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(13): 137802.
- 程成, 王国栋, 程潇羽. 室温下表面极化效应对量子点带隙和吸收峰波长的影响[J]. *物理学报*, 2017, 66(13): 137802.
- [12] Baskoutas S, Terzis A F. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(1): 013708.
- [13] Scholze H. The essential structure and properties of glass[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1988: 141-156.
- 舒尔兹. 玻璃的本质结构和性质[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988: 141-156.
- [14] Gundlach L, Piotrowiak P. Ultrafast spatially resolved carrier dynamics in single CdSSe nanobelts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(28): 12162-12166.
- [15] Jacob J M, Mohan B R, Gowda K M A. Insights into the optical and anti-bacterial properties of biogenic PbSe quantum rods[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(4): 480-485.
- [16] Han X, Han S M, Zhai J Z, *et al.* The photoluminescence properties of CdSe QDs prepared by the one-pot process[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(5): 3850-3852.