

doi: 10.3788/gzxb20174606.0616001

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

程成^{1,2}, 席子扬¹, 姚建华²

(1 浙江工业大学 光电子智能化技术研究所, 杭州 310023)

(2 浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 杭州 310014)

摘 要: 对钠硼铝硅酸盐玻璃熔体进行拉丝, 再经过退火热处理, 制备得到光纤直径 80~130 μm 的 PbSe 量子点玻璃裸光纤. 透射电镜分析发现光纤中 PbSe 量子点的晶粒尺寸为 4.2~5.5 nm, 掺杂体积比约 1%. 对量子点光纤的柔性进行了初步测试. 以 980 nm 泵浦激光作为激励源, 用荧光光谱仪观测了量子点光纤的荧光发射谱. 结果表明: 合适的量子点光纤的退火条件跟块玻璃不同. 当退火温度为 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 、热处理时间为 5~10 h 时, 观测到量子点光纤有强烈的荧光辐射, 峰值波长位于 1 300~1 450 nm, 半高全宽达 200~330 nm. 光纤最佳退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 7.5 h. 本文得到的量子点玻璃光纤可进一步制备成玻璃基底的量子点光纤型增益器件光纤放大器、光纤激光器等.

关键词: PbSe 量子点; 量子点光纤; 熔融拉丝; 退火热处理; 光致荧光光谱

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)06-0616001-7

Preparation of PbSe-Quantum-Dot-Doped-Silicate Glass Fiber and the Fiber Photoluminescence Spectrum

CHENG Cheng^{1,2}, XI Zi-yang¹, YAO Jian-hua²

(1 Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310023, China)

(2 Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment,
Hangzhou 310014, China)

Abstract: PbSe quantum dot doped bare-optical fibers are prepared in laboratory by drawing sodium-aluminum-borosilicate-silicate-glass fusant and annealing heat treatment. The fibers are in the diameter of 80~130 μm . Transmission-electron microscope measurement shows that the prepared PbSe quantum dot in the fibers are in the diameter of 4.2~5.5 nm and with the doped volume ratio of 1%. The flexibility of Pbse quantum dot doped fibers is tested initially. The photoluminescence spectra of fibers are measured upon 980-nm pump by a fluorescence spectrometer. There is evidence to show that the available annealing condition of PbSe quantum dot fibers is different from PbSe quantum dot doped-bulk glass. When the annealing temperature is within 500~600 $^{\circ}\text{C}$ and the annealing time spans 5~10 h, the PbSe quantum dot fiber shows strongest photoluminescence emission, peaking wavelength ranging 1 300~1 450 nm and full width at half maximum coming to 200~330 nm. The optimum annealing temperature and time are 600 $^{\circ}\text{C}$ and 7.5 h, respectively. The PbSe quantum dot fibers obtained in this paper can be used to format PbSe-quantum-dot-doped-fiber gain devices based on glass (such as fiber amplifiers and fiber lasers) in the future.

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 61274124, 61474100)资助

第一作者: 程成(1953-), 男, 教授, 博士, 博导, 主要研究方向为量子点光纤放大器以及激光器等. Email: chengch@zjut.edu.cn

通讯作者: 席子扬(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米晶体量子点. Email: sfwruicosta@126.com

收稿日期: 2017-01-08; 录用日期: 2017-02-20

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: PbSe quantum dots; Quantum dots-doped optical fiber; Fusing wire drawing; Annealing heat treatment; Photoluminescence spectrum

OCIS Codes: 160.2290;160.4236;140.4480;160.2750

0 引言

半导体量子点(Quantum Dots, QDs)是一种准零维纳米晶体,其独特的量子限域效应、量子尺寸效应和表面效应等,使其展现出许多与宏观体相材料不同的、独特的电学、光学和磁学特性^[1]. 其中 IV-VI 族半导体量子点(例如 PbSe、PbS)的荧光发射峰值波长几乎覆盖整个近红外波段(1000~2300 nm). 与 PbS 量子点相比,PbSe 量子点的带隙窄,激励阈值低,发光效率高和荧光寿命长,因而得到了人们的更多关注^[2,3].

利用高温熔融法制备 PbSe 量子点块玻璃,目前国外已有相关报道. 例如 Kolobkova 等^[4]制备出玻璃基底 PbSe 量子点. Loiko 等^[5]报道了通过 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 的基础玻璃配合料制备出 PbSe、PbS 量子点. Kannan 等^[6]制备出了量子点尺寸 2~5.3 nm 的掺杂玻璃. 本课题组报道了采用高温熔融法,在钠硼铝硅酸盐玻璃基底中合成了 PbSe 量子点,其晶粒尺寸为 3.5~4.7 nm、掺杂体积分数为 2%,观测到玻璃有明显的光致荧光(Photoluminescence, PL)辐射,辐射的中心波长位于 1 220~1 279 nm,半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)为 200 nm 左右^[7].

以上报道都是关于 PbSe 量子点块玻璃的制备. 对于量子点玻璃光纤,迄今为止鲜有报道. 国内外与此相近的工作有 Pang 等^[8]将 PbS 量子点制成溶胶凝胶溶液,涂覆到光纤耦合器锥区形成“包层”,泵浦光以渐逝波的形式激发锥区的 PbS 量子点以实现信号光的放大. Abitbol 等^[9]利用静电纺丝法,将甲苯溶剂中的 CdSe/ZnS 量子点与三醋酸纤维素混合,制备出了直径在 0.5~1 μm 的掺杂量子点微纳光纤. Mahmoudifard 等^[10]将高分子聚乙烯醇掺杂 CdTe 量子点制备出纳米光纤,用以制作探测有毒挥发性气体的高灵敏光纤传感器. 除此之外,对于量子点玻璃拉制成光纤的探索,包括光纤的热处理能否采用与制备量子点块玻璃相同的技术参量、量子点玻璃光纤能否跟块玻璃一样可观测到 PL 发射等,目前国内外还没见到有相关报道.

本文在本课题组之前成功制备 PbSe 量子点钠硼铝硅酸盐块玻璃的基础上,利用玻璃熔融拉丝技术,通过改进退火温度和时间等,成功制备得到了 PbSe 量子点玻璃光纤,并观测到了明显的量子点光纤的 PL 辐射. 对光纤的 PL 光谱进行了测量,测量结果反映出退火温度和退火时间对量子点光纤有多方面的影响——包括光纤的物理特性;光纤中 PbSe 量子点晶粒的数密度、粒径大小及其分布;PL 谱的峰值强度、峰值波长和 FWHM 等. 最后,分析了量子点光纤制备与量子点块玻璃制备的差异以及造成差异的原因. 本文报道的工作,是实验室制备得到 PbSe 量子点玻璃光纤的首次尝试,得到的量子点光纤可直接用于构建量子点增益型玻璃基底光纤器件,如量子点光纤放大器、量子点光纤激光器等.

1 实验制备

1.1 配合料

采用熔融法制备钠硼铝硅酸盐玻璃,玻璃基底配方参考文献^[7]. 选用 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为玻璃基底材料,PbO 和 Se 粉为 PbSe 量子点的前驱体. SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、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 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯试剂,其余均为分析纯试剂. 其中 Al_2O_3 用来调节玻璃的形成能力,ZnO 用来减少硫族元素的挥发,有助于量子点合成,使得玻璃中量子点尺寸分布均一化^[11]. 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 被部分氧化.

1.2 制备

实验室量子点玻璃光纤的制备分三个阶段进行:一是玻璃熔体的制备,二是光纤的拉制,三是光纤退火.

第一步:玻璃熔体的制备. 将配合料放入陶瓷研钵中充分研磨,用搅拌机混合并搅拌均匀. 接着装入刚玉坩埚中用盖子封闭好,置于 KSL1700X 箱式高温烧结炉中,保持 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 高温熔融 1 h 后取出,得到装在坩埚中的玻璃熔体. 此时,玻璃熔体中并未含有量子点. 这一步过程与文献^[7]基本一致.

第二步:光纤拉制. 我们尝试了漏斗滴漏配合酒精喷灯拉丝等在内的多种方法,由于多种原因无法制备出均匀合适的光纤. 经过摸索,最终采用铁丝拉丝法. 该法将玻璃熔体坩埚从 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 箱式高温炉中取出,用

一根细铁丝插入玻璃熔体随后迅速竖直拉伸(速度在 0.5~1.5 m/s),在铁丝端头形成长度可达几十厘米的光纤.此方法拉制的光纤直径在 80~130 μm 左右,光纤具有直径均匀、截面圆度好、表面粗糙度小等特点,可很好地与泵浦光进行低损耗光耦合.

第三步:在管式炉中对光纤进行热处理,以便形成量子点.本文最初采用文献[7]报道的对块玻璃所采用的二次热处理法,但经反复实验,二次热处理的光纤无法观测到 PL 谱(原因见后面的分析).于是,改用一次热处理.挑选光纤粗细最均匀的一段截取 10 cm,放入石英舟,置于真空管式炉(型号 OTF-1200X)中在单温区开启模式下进行热处理.取时间 $t=7.5$ h,温度 $T=500^\circ\text{C}$ 、 550°C 、 600°C 、 650°C ,样品分别标记为 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 、 G_4^T .再取 $T=600^\circ\text{C}$, $t=5$ h、7.5 h、10 h,样品分别标记为 G_5^T 、 $G_6^T(=G_3^T)$ 、 G_7^T .经热处理后的光纤韧性下降,颜色由热处理前的无色透明变为棕褐色,这说明量子点在光纤中已经生成.

另外,使用同样的配合料进行同样方式的高温熔融,从 1400 $^\circ\text{C}$ 箱式高温炉中取出坩埚后,将玻璃熔体倾倒在金属模上,待冷却后,将得到的棕色玻璃块放入箱式炉进行 600 $^\circ\text{C}$ 、7.5 h 的退火热处理,取出后标记为 G_0 ,作为玻璃样品的对照.

1.3 表征

每个光纤样品截取 10cm,在 XTZ-D 连续变倍体视显微镜下观察光纤表面以及横截面,并测试其机械性能.然后取适量的玻璃样品 G_0 和光纤样品 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T ,用玛瑙研钵研磨成粉末,采用荷兰 Philips-FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300kV 高分辨透射电子显微镜(Transmission-Electron Microscope, TEM)分析样品中 PbSe 量子点尺寸以及分布情况.

在测量 PbSe 量子点光纤的 PL 发射谱时,量子点光纤与泵浦光源的连接方式是一个关键.本文尝试了多种不同的连接方式,其中光纤适配器由于耦合损耗过大未能检出 PL 谱,熔接法则由于两段光纤熔融温度不一致而无法熔接.最后,本文采用空心光纤作为两段光纤的连接套管,并用光纤折射率匹配液降低光耦合损耗,成功测得了 PL 光谱,具体步骤如下:

将 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 、 G_4^T 、 G_5^T 、 G_6^T 、 G_7^T 七个光纤样品各截取一定长度,用日本古河电气工业株式会社生产的古河 S325A 光纤切割刀切平端面,用酒精擦拭干净.选用深圳市铭创光电有限公司生产的 980 nm 单模泵浦半导体激光器 MCPL-980,将单模(9/125 μm ,纤芯/包层)尾纤剥去涂覆层,用光纤切割刀将断面切平整.将多模的量子点光纤和泵浦光源尾纤分别插入内径为 130 μm 的空心光纤两头.在量子点光纤和激光器外接光纤插入前分别蘸取光纤折射率匹配液(折射率范围 1.3~1.8),减少由于光纤端面之间低折射率的空气空隙而产生的菲涅尔反射,降低损耗.之后,将外接 980 nm 泵浦光的量子点光纤样品接入 FLS980 型荧光光谱仪(英国 Edinburgh Instruments 公司,测量范围 200~5 000 nm,扫描准确度 1 nm)中并固定,测量光纤样品的 PL 谱.经过多次实验,光纤样品截取长度由 6 cm 降至 2 cm 时观测到了明显的 PL 谱,遂选用 2 cm 作为所有样品测量的固定长度.

2 实验结果和分析

2.1 光纤形貌和柔性

图1(a)为普通光纤、制备的未经退火热处理的光纤、经过600 $^\circ\text{C}$ 、7.5 h热处理后的样品光纤 G_3^T 的对比,

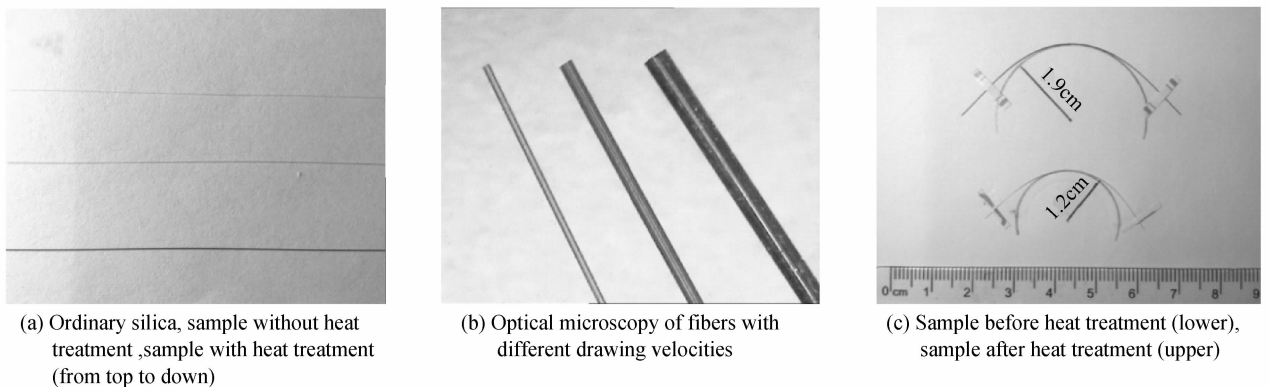


图1 制备所得 PbSe 量子点光纤的形貌和柔性示意图
Fig. 1 The morphology and flexibility of the PbSe QDs fiber prepared

其中普通光纤是直径为 125 μm 、剥除涂覆层的石英光纤. 由图可见, 未经热处理的光纤仍保持有一定的透明性, 经过热处理后颜色由淡黄变为棕褐色. 图 1(b) 是不同拉伸速度下所制备的、经过 600 $^{\circ}\text{C}$ 、7.5 h 热处理后的光纤样品光学显微图(20 倍光学放大), 自左向右光纤直径分别为 80 μm 、100 μm 和 130 μm , 可见控制拉伸速度可以调节所得光纤的直径, 量子点光纤直径均匀、端面平整、表面粗糙度小、截面圆形成度很好. 图 1(c) 是直径同为 110 μm 的光纤样品 G_3^T (上方) 和未热处理光纤柔性(下方)的弯曲试验图. G_3^T 样品的未折曲率半径为 1.9 cm, 未热处理光纤的未折曲率半径为 1.2 cm, 这表明未经热处理的光纤有着很好的韧性, 经过热处理之后韧性下降, 原因主要是因为经过热处理后, 光纤内部有 PbSe 晶体析出, 从而降低了光纤的韧性. 由此可以看出, 该方法制备的 PbSe 量子点光纤, 可以达到和普通石英光纤相接近的韧性.

2.2 TEM 分析

用 TEM 分别测量 G_0 、 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 四个样品中 PbSe 量子点的形貌和分布. 图 2(a)、(b) 分别是相同热处理条件下(600 $^{\circ}\text{C}$ ~7.5 h)量子点块玻璃样品 G_0 和量子点光纤 G_3^T 的 TEM 图, 表 1 给出了具体数据和比照.

表 1 相同热处理条件下的块玻璃样品 G_0 和光纤样品 G_3^T 中量子点特征的对比

Table 1 Characteristics of QDs in bulk-glass sample G_0 and in fiber-sample G_3^T under the same heat-treatment condition

	Size distribution of QDs/nm	Average size of QDs/nm	Number density of QDs/ m^{-3}	Doping volume ratio of QDs
Bulk-glass sample G_0	7.1~10.3	8.4	1.04×10^{23}	2%
Fiber sample G_3^T	3.6~7.3	5.1	8.15×10^{22}	1%

由表 1 和图 2(a)、(b) 可见, 在相同的热处理条件下, 光纤中的量子点数密度比块玻璃小, 掺杂体积比也减小, 同时量子点平均粒径也减小. 这也部分解释了前期实验中, 使用与块玻璃制备相同的热处理参量制备量子点光纤却无法观测到明显的 PL 辐射的原因.

图 2(c)、(d)、(e) 分别是热处理温度逐步升高的光纤样品 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 的高倍放大率 TEM 图. 由图可见, 在量子点内部有明显的、周期性的超精细结构存在, 这是量子点区别于普通纳米颗粒的标志之一. 样品 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 的平均粒径分别为 4.2、4.7、5.2 nm, 这说明随着热处理温度的升高, 量子点粒径增大. 这是由于热处理过程是 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 离子扩散的过程, 是两个小尺寸量子点合并为一个新的量子点和大量子点吞并小的量子点的过程. 提高热处理温度可加强 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 离子的扩散, 加速小尺寸量子点合并, 使小尺寸量子点加速减少、大尺寸量子点加速增多, 整体表现为量子点光纤中 PbSe 量子点平均粒径增大.

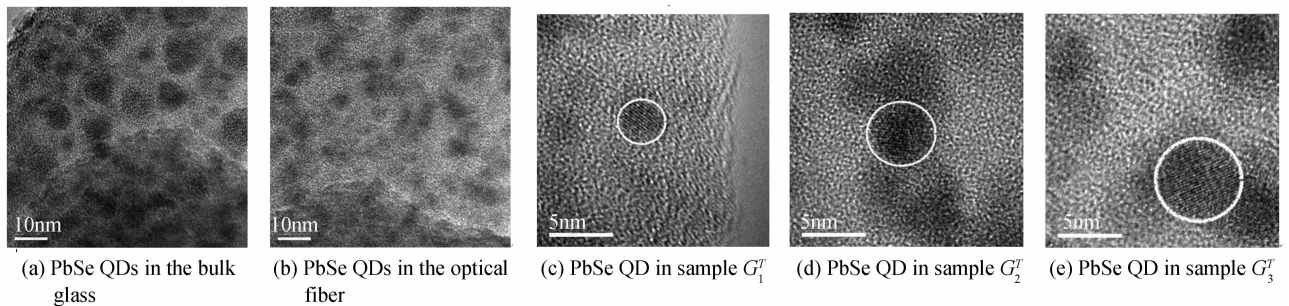


图 2 不同样品中 PbSe 量子点 TEM 图
Fig. 2 TEM images of different PbSe QDs sample

2.3 PL 谱分析

图 3(a) 中展示了光纤样品 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 、 G_4^T 的 PL 谱, 可以看出有明显荧光辐射峰. 不同的热处理温度制备的量子点光纤有不同峰值波长、FWHM 和 PL 峰值强度(详见表 2), 峰值强度最大的是 G_3^T , 其次是 G_2^T . 样品 G_4^T 的峰值强度已经很小. PL 峰谱线均较为平滑, 呈左右对称形状.

样品数据的归纳见表 2, 其中 G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 、 G_4^T 光纤样品的峰值波长依次为 1 290 nm、1 350 nm、1 450 nm、1 570 nm, 这表明随着热处理温度的升高, 峰值波长红移. 在机理上, 随着热处理温度的增加, Pb^{2+} 和 Se^{2-} 离子的扩散作用增强, 量子点之间的聚合作用使得量子点的平均粒径增加. 而量子点尺寸增加会导致峰值波长红移, 该过程可由描述量子点跃迁能和粒径之间关系的 Brus 公式解释^[12]

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

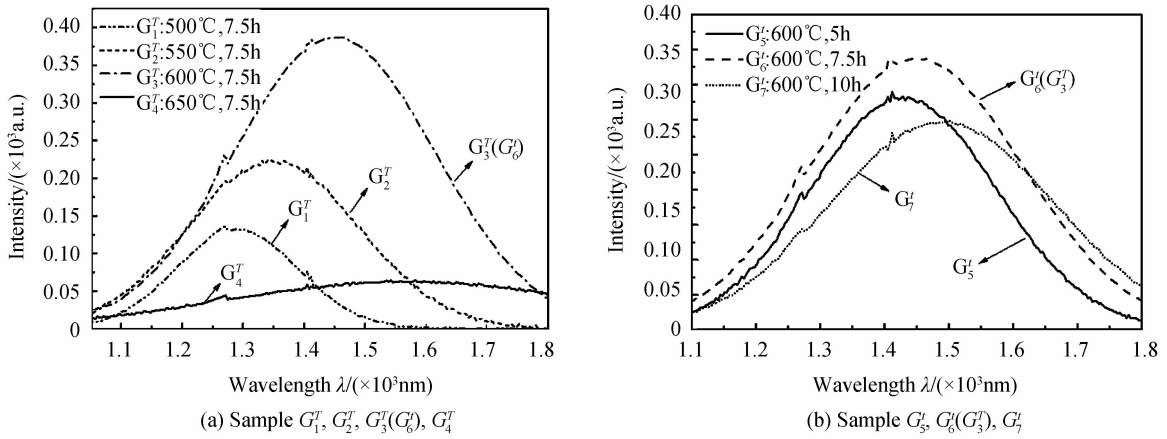


图3 不同光纤样品的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of different fiber sample

式中 D 为量子点的粒径大小, $E_g(\infty)$ 为 PbSe 体材料的有效带隙能, 常温下 $E_g(\infty) = 0.26$ eV^[13], $E_g(D)$ 为 PbSe 量子点的有效带隙能. 式(1)右边分数项中包含了量子受限项 ($\propto D^{-2}$)、电子-空穴库伦作用项 ($\propto D^{-1}$) 和常量项 (有效 Rydberg 能量). 将各光纤样品峰值波长代入式(1), 所得粒径与表 2 所示的 TEM 分析结果基本相符. 此外, 由表 2 还可明显看到, G_1^T 、 G_2^T 、 G_3^T 、 G_4^T 光纤样品均有较宽 PL 峰, 其 FWHM 为 200~450 nm, 并且随温度升高而逐步增大. 这是因为随着热处理温度的升高, Pb^{+2} 和 Se^{-2} 扩散速度变大, 导致量子点尺寸分布的不均匀性就越大, 量子点粒度分布范围变宽, 而较宽的 FWHM 也为下一步制备宽带甚或超宽带光纤放大器提供了有利的条件.

表 2 PbSe 量子点掺杂光纤的光谱特性

Table 2 Spectrum properties of the PbSe QD-doped fibers

Sample	Heat-treatment temperature/°C	Heat-treatment time/h	PL-peak wavelength/nm	PL-peak intensity (normalization)	FWHM/nm	Average size/nm
G_1^T	500	7.5	1 290	0.42	200	4.2
G_2^T	550	7.5	1 350	0.58	280	4.7
$G_3^T(G_6^T)$	600	7.5	1 450	1.00	330	5.2
G_4^T	650	7.5	1 570	0.14	450	5.5
G_5^T	600	5.0	1 430	0.85	290	4.8
G_7^T	600	10.0	1 490	0.73	350	5.4

图 3(b) 对比了随热处理时间变化的 G_5^T 、 G_6^T 、 G_7^T 光纤样品的 PL 谱, 其峰值波长分别为 1 430 nm、1 450 nm、1 490 nm. 随着热处理时间增加, 峰值波长产生小红移. 对照表 2 可以看出, 这也是由于热处理时间增加, 量子点之间聚合现象持续发生而使平均粒径增加而导致的. 同时离子的持续扩散, 量子点尺寸分布变宽也使得 FWHM 变大.

3 讨论

3.1 热处理温度和时间对光纤中量子点尺寸、PL 辐射峰值强度的影响

由表 2 可知, 不同的热处理温度和时间, 在光纤中会产生不同粒径尺寸的量子点, 同时量子点光纤有不同强度的 PL 辐射峰值. 图 4、图 5 分别给出了实验所得光纤中量子点尺寸随热处理温度和时间变化.

对于 PL 辐射峰值强度, 由图 3 和表 2 可知, G_3^T 样品的 PL 辐射峰值最大, 此时对应的热处理温度为 600°C, 大于或小于此温度辐射峰都会降低. 究其原因, 量子点 PL 光强弱是辐射复合过程和非辐射复合过程两者竞争的结果. 由(2)式可知, 低温处理的光纤中量子点粒径较小 (如样品 G_1^T 、 G_2^T), 此时量子限域效应较强, 其形成激子的概率更大. 随着热处理温度的升高, 量子点晶体析出增多, 产生荧光辐射强度增强. 但同时更小粒径的量子点有着更大的比表面积, 使单位体积的非辐射缺陷增加而增强了非辐射复合^[14]. 随着量子点粒径的增加 (如样品 G_3^T 、 G_4^T), 量子效应减弱而非辐射缺陷仍然存在, 导致了峰值强度逐渐下降. 于是, 在这两种机制的作用下, 量子点峰值强度随着热处理温度的增大出现了先增强后减弱的现象.

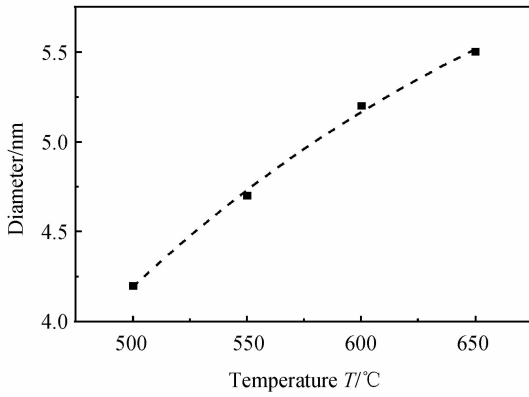


图4 光纤中 PbSe 量子点尺寸随热处理温度的变化
Fig. 4 Size of PbSe QD in fiber depending on the heat-treatment temperature

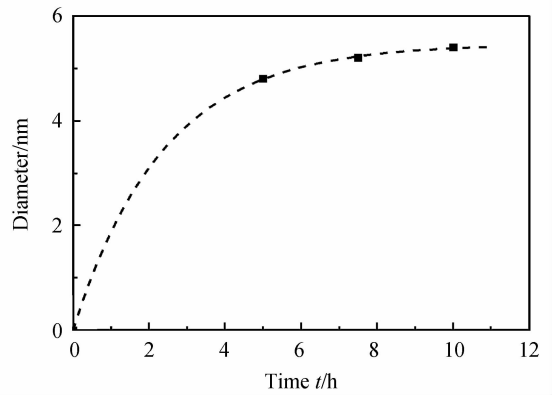


图5 光纤中 PbSe 量子点尺寸随热处理时间的变化
Fig. 5 Size of PbSe QD in fiber depending on the heat-treatment time

G_3^T 对应的热处理时间为 7.5h, 由图 3(b) 可见, 小于或大于该时间都会导致辐射峰强度下降. 同样是由于上述原因, 而一定范围内量子点粒径随着热处理时间增大而增大(由式 3 可知), 从而导致了量子点峰值强度随着热处理时间的增大出现了先增强后减弱的现象, 而 G_7^T 样品辐射峰强度下降, 推测除上述原因外, 还由于热处理时间过长, 促进了 ZnSe 的复合而减弱了 PbSe 的复合所导致^[15].

3.2 二次热处理观测不到 PL 辐射原因的分析

文献[7]报道了二次热处理制备量子点玻璃的方法, 即先用较低温度进行第一次热处理, 通过控制核化时间形成 PbSe 晶核, 再用较高温进行二次热处理, 对第一次热处理后形成的晶核进行晶体生长, 制成量子点块玻璃. 本文在多次实验摸索后发现, 对于 PbSe 量子点玻璃光纤, 如果采用相同的二次热处理则无法观测到光纤的 PL 谱. 我们认为, 这是由于将量子点玻璃拉制成极细的光纤(直径 $\sim 100 \mu\text{m}$)后, 比表面积急剧增大, 大部分易挥发的 Se 元素暴露在光纤表面, 加上二次热处理时间很长(13~24 h), Se 单质很容易在这样的条件下挥发和氧化, 使光纤中 Se^{2-} 离子数密度下降, 最终导致合成 PbSe 量子点的浓度不足, 从而观测不到 PL 谱.

3.3 量子点光纤与量子点块玻璃的 PL 谱的对比

相比起文献[7]中的 PbSe 量子点块状玻璃, 在同样的成分和制备条件下, 本文的 PbSe 量子点光纤所测得的 PL 谱峰值波长出现了蓝移. 原因如 4.2 小节所述, 量子点光纤相比量子点块玻璃, Se 元素大量减小而导致量子点浓度下降, 而量子点热处理过程伴随 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 离子扩散, 该过程中临近的小尺寸量子点合并成大尺寸量子点, 同时大尺寸量子点吞并小量子点而导致平均粒径增大. 光纤中的量子点浓度降低, 单位体积内量子点分布更加分散导致这种合并效应减小, 而使平均粒径相比块玻璃减小, 这点由 TEM 分析也可以得出相同结论. 根据 Brus 公式(式(1)), 粒径减小导致 PL 谱峰值波长的蓝移.

由于 PL 辐射强度 I_p 与导带中发生跃迁的量子点数密度 n_{QD}^* 成正比, 即有

$$I_p \propto n_{\text{QD}}^* \quad (2)$$

在非饱和条件下, 导带中的量子点数密度 $n_{\text{QD}}^* \propto n_{\text{QD}}$ (量子点总数密度). 因此, 量子点数密度相对较低的量子点光纤, 其 PL 峰值强度会降低.

3.4 最佳光纤长度与量子点浓度关系的分析

文献[7]在测量以 UV 胶为基底的 PbSe 量子点光纤 PL 谱时, 发现 PL 光强最大时的量子点光纤体积和量子点掺杂浓度两者之乘积为某一常量. 该规律同样适用于本文所制备的 PbSe 量子点玻璃光纤.

在给定泵浦光功率的情况下, 泵浦光所能激励到导带中的量子点数密度是恒定的^[16], 即有

$$\pi r^2 L n_{\text{QD}}^* \equiv C \quad (3)$$

式中, r 为纤芯半径, L 为光纤长度, C 为常量. 将文献[7]中的最佳光纤长度 4 cm 与质量浓度 4 mg/mL 代入计算并与本文对照, 可知在本文光纤截面直径和量子点浓度条件下, 最佳光纤长度 ~ 2 cm, 这也从一个方面解释了实验中光纤长度超过 2 cm 的样品中没有观测到明显 PL 发射谱的原因.

4 结论

本文在钠硼铝硅酸盐玻璃基底上,摸索了熔融退火热处理拉制光纤的工艺,通过尝试不同的热处理温度和时间,在实验室制备出具有较强 PL 发射的、直径为 80~130 nm 的 PbSe 量子点光纤。光纤中的量子点粒径为 4.2~5.5 nm,掺杂体积比约 1%。该量子点光纤的柔性与普通 SiO₂ 光纤基本一致。实验得到了光纤中 PbSe 量子点尺寸随热处理温度和时间变化的规律,发现 PL 辐射最强时的热处理温度和热处理时间分别为 600℃和 7.5h,此时 PL 荧光峰值波长位于 1450 nm,FWHM 为 330 nm。PL 辐射最强时的量子点光纤的长度和量子点浓度有关。本文制备得到的 PbSe 量子点掺杂光纤可进一步直接制备成量子点光纤型增益器件。

参考文献

- [1] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI MG, *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 Letters*, 2013, **117**(23): 12318-12324.
- [4] KOLOBKOVA E V, POLYAKOVA A V, ABDRESHIN A N, *et al.* Nanostructured glass ceramic based on fluorophosphates glass with PbSe quantum dots[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2015, **41**(1): 127-131.
- [5] LOIKO P A, RACHKOVSKAYA G E, ZACHAREVICH G B, *et al.* Optical properties of novel PbS and PbSe quantum-dot-doped aluminosilicate 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] CHENG Cheng, HUANG Ji, XU Jun. Near-infrared PbSe quantum dots-doped sodium-aluminum-borosilicate silicate glass prepared optimally by melting method of two-step heat treatment[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(5): 0516004. 程成, 黄吉, 徐军. 熔融二次热处理优化制备近红外钠硼铝硅酸盐 PbSe 量子点荧光玻璃[J]. *光学学报*, 2015, **35**(5): 0516004.
- [8] PANG Fu-fei, SUN Xiao-lan, GUO Hai-run, *et al.* A PbS quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave[J]. *Optic Express*, 2010, **18**(13): 14024-14030.
- [9] ABITBOL T, WILSON J T, GRAY D G, *et al.* Electrospinning of fluorescent fibers from CdSe/ZnS quantum dots in cellulose triacetate. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**(2): 803-810.
- [10] MAHMOUDIFARD M, SHOUSHARI A M, MOHSENFAR A. Novel approach toward optical sensors based on electrospun nanofibers-quantum dot composite[J]. *Ind Textila*, 2011, **62**(6): 300-303.
- [11] LIU L, HEO J, ZHANG X H, *et al.* Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(2-9): 618-623.
- [12] ALLEN G, DELERUE C. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals[J]. *Physical Review B*, 2004, **70**(24): 245321.
- [13] HEO J, LIU C. PbS quantum-dots in glass matrix for universal fiber-optic amplifier[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, **18**(S1): S135-S139.
- [14] FU Y, ZHOU Y H, SU H B, *et al.* Impact ionization and Auger recombination rates in semiconductor quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(9): 3743-3747.
- [15] XU Zhou-su, CHENG Cheng, MA De-wei. Preparation and optical characterization of PbSe quantum dot-doped silicate glass with high concentration[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(9): 0916002. 许周速, 程成, 马德伟. 较高浓度 PbSe 量子点硅酸盐玻璃的制备及光学表征[J]. *光学学报*, 2012, **32**(9): 0916002.
- [16] CHENG Cheng, CHENG Xiao-yu. Nanophotonics and devices[M]. Beijing: Science Press, 2013, 159-166. 程成, 程潇羽. 纳米光子学及器件[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 159-166.