

doi:10.3788/gzxb20174609.0916001

CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的光谱截面 及其掺杂光纤的传光特性

程成^{1,2}, 黄媛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: 测量了不同组份比例 x 的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的吸收谱和发射谱, 确定了量子点的吸收系数、吸收截面和发射截面。量子点吸收截面随粒径的增大而增大、随 x 的增大而减小。采用紫外固化胶, 制备了掺杂浓度为 0.1~5 mg/mL 的 CdS_{0.4}Se_{0.6}/ZnS 量子点光纤, 测量了不同掺杂浓度量子点光纤中 473 nm 泵浦功率的吸收衰减速率。吸收衰减速率和吸收截面弱关联于掺杂浓度。测量了光致荧光光谱强度随光纤长度和量子点浓度的变化。量子点光纤的光致荧光峰值强度随掺杂浓度和光纤长度变化而变化, 且存在一个与最大峰值强度对应的饱和掺杂浓度和光纤长度。本文的实验结果有助于进一步构建新型的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点增益型光电子器件。

关键词: CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点; 吸收截面; 光致荧光光谱; 量子点掺杂光纤; 量子点光纤传光特性

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)09-0916001-8

Spectra Cross-sections of CdS_xSe_{1-x}/ZnS(core/shell) Quantum Dots and Photoluminescent Transmission of the Doped Fiber

CHENG Cheng^{1,2}, HUANG Yuan¹, 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: The absorption coefficient, absorption and emission cross-sections of CdS_xSe_{1-x}/ZnS (core/shell) Quantum Dots (QDs) were determined by measuring absorption-emission spectra of the QDs with different composition ratio x . The absorption cross-section of QDs shows an increase with the increase of QD size, and shows a decrease with the x increase. In addition, CdS_{0.4}Se_{0.6}/ZnS QDs doped fibers are prepared in a solid fiber core of ultraviolet gel in the doping concentration of 0.1~5 mg/mL. The absorption decay rate of 473 nm laser pumped into the QDs doped fiber are measured for different doping concentrations. There is evidence to show that the absorption-decay rate and the cross-section are weakly associated with the doping concentration, and the photoluminescence-peak intensity of the doped fiber varies with the fiber length and the doping concentration. There is a saturating doping concentration and desired fiber length corresponding to the maximum photoluminescent intensity. The experimental results provide a support for development of CdS_xSe_{1-x}/ZnS-QDs doped photoelectronic devices in the future.

Key words: CdS_xSe_{1-x}/ZnS quantum dots; Absorption cross-section; Photoluminescence spectrum; Quantum dot doped fiber; Transmission of the doped fiber

OCIS Codes: 160.4236; 300.6500; 250.5230; 160.2290

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,博士生导师,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:黄媛(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米晶体量子点。Email:963041325@qq.com

收稿日期:2017-05-03;录用日期:2017-05-27

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

0 引言

与稀土离子相比,半导体量子点由于其量子点尺寸效应以及吸收峰蓝移,具有发射谱波长可调、量子产率高、发光强度高等优点,近年来受到了人们的极大关注^[1-2].量子点的粒径大小对制备过程中的技术方法(如反胶团合成^[3]、超声电化学法^[4])和条件相当敏感,因而即使采用相同的方法,不同批次也会产生略有不同中心粒径的量子点,发光效率也有偏差,因而给量子点光电子器件(例如激光器)的实际研制带来了困难.随着人们对量子点稳定性及准确波长要求的提高,近年来,三元量子点引起了人们的关注.Salim等^[5]研究了不同配位溶剂中生长的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 纳米晶体光学和结构的性质,测量了不同配位溶剂下摩尔质量比 $\text{Cd}:\text{Se}:\text{S}$ 为 $1:0.12:3$ 的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 量子点的吸收峰值位置,测量了不同 $\text{Se}:\text{S}$ 比例时所对应的光致荧光(Photoluminescence, PL)峰值波长.Pan等^[6]通过控制反应的温度得到了不同组份比例的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 纳米带,并测量了其 PL 辐射光谱,得到了不同比例 x 对应的 PL 辐射波长.Adegoke等^[7]报道了 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 核量子点的量子产率达到 69%,其 PL 谱展示出了很好的稳定性.三元量子点可通过调控其组份比例来改变其带隙能,从而改变量子点吸收和荧光波长,并具有发光效率稳定的特点,为人们准确调控量子点波长和稳定发光效率增加了一种手段,这给量子点器件应用带来了巨大的前景.

对于光电子器件,增益介质的吸收和发射截面是重要的物理量,由光谱吸收和发射截面,可确定产生光学增益的阈值和激励阈值等关键参量.对于 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ (核/壳)量子点的光谱截面,目前有少量的研究报道.例如,Wu等^[8]测量了吸收峰值波长 532 nm 处的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}(x=0.79)$ 量子点的吸收和 PL 光谱,得到了量子点的吸收截面为 $1.26 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.然而,由于不同组份和不同粒径都会影响量子点的吸收截面和发射截面,而目前尚没有不同组份和不同粒径对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点的吸收和辐射截面的研究报道,因而给其应用带来了困难.此外,关于 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点掺杂光纤(Quantum Dot Fiber, QDF)的光传输特性的研究,国内外也没有相关报道.

本文测量了不同组份比例 x 的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点吸收谱和 PL 辐射谱,确定了量子点的吸收系数、吸收截面和发射截面随波长的变化规律,得到了量子点吸收截面和发射截面随量子点粒径与组份比例 x 之间的关系.将 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}(x=0.4)$ 量子点离散在紫外(Ultraviolet, UV)固化胶中,灌入空芯光纤,制成了以 UV 胶为本底的 QDF.测量了 QDF 对 473 nm 泵浦功率的吸收速率和 PL 辐射谱随光纤长度和量子点浓度的变化,并对其原因进行了分析.本文工作是 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点光谱特性的基础性工作,对今后进一步将其制备成增益型器件具有积极意义.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与制备

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ (核/壳)量子点由杭州纳晶科技股份有限公司提供,量子点分散在甲苯中,原始质量浓度为 5 mg/mL.为了方便,在不特别涉及比例系数 x 的情况下,我们以 $x=0.4$ 为例进行讨论,并略去下角标 x .

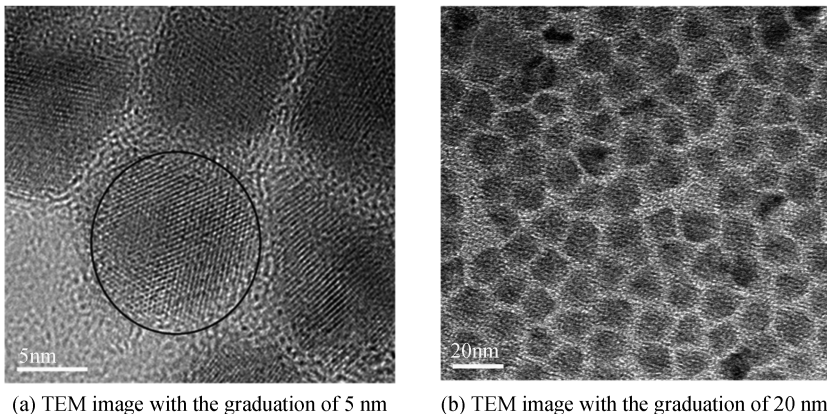


图 1 离散在甲苯中的 CdSSe/ZnS 量子点的 TEM 图
Fig.1 TEM images of CdSSe/ZnS QDs dispersed in toluene

由高分辨透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)(Tecnai G2 F30 S-Twin 型, 荷兰 Philips-FEI 公司), 测量得到量子点核壳总直径约为 12.5 nm(图 1), 其中图 1(a) 显示量子点内部有超精细的晶格结构, 由图 1(b) 可见样品中量子点的粒径大小基本一致, 分布均匀。

实验采用的 UV 胶为 NOA-61 型(美国 Norland 公司), 其固化收缩率极低, 折射率略高于光纤包层, 在可见光波段吸收率很低^[9], 适合作为光纤本底材料。

实验室量子点 UV 胶溶液的配制分为三步: 先用微型移液器(法国 Gilson)取出不同体积的 CdSSe/ZnS 量子点原溶液, 与一定量的 UV 胶同时置于旋转蒸发器(RE-52A 型, 巩义市予华仪器有限公司)中, 在高纯氩惰性气体保护环境中, 根据沸点差异, 对其进行隔氧(持续通入氩气)蒸发, 在甲苯蒸发掉的同时, 使量子点溶于 UV 胶中, 然后, 在超声振荡器中(KQ-50E 型, 昆山市超声仪器有限公司)振荡, 使其混合均匀后移至洁净的棕色试剂瓶中, 配制成不同浓度的量子点 UV 胶体, 为了找到量子点 PL 峰值强度与光纤长度和掺杂浓度的关系, 需使量子点达到受激辐射的密度阈值及以上, 实验制备的掺杂质量浓度为 0.1~5 mg/mL, 分别选取 0.1、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、3.0、5.0 mg/mL 等浓度进行处理。

实验采用的 QDF 为自行设计制备, 采用压力差方式, 空芯光纤(132/170 μm, 纤芯/包层)一端连接真空泵, 另一端连接装有量子点胶体的压力装置, 整个装置处于密封状态, 将量子点胶体缓慢匀速地灌入空芯光纤, 然后, 用紫外灯对光纤照射处理 5~10 min, 使 UV 胶固化, 制备成长度为 20 cm、掺杂浓度不同的固态纤芯 QDF。

1.2 测量

第一步先进行量子点吸收光谱和 PL 光谱测量, 吸收光谱的测量采用紫外可见近红外分光光度计(UV-3600 型, 日本岛津公司, 可测范围为 200~2600 nm, 扫描精度为 1 nm), 实验过程是: 先在参比池和样品池中放入装有 UV 胶本底的石英比色皿, 选择在 300~800 nm 范围内扫描基线, 以便去掉本底 UV 胶的影响, 再在参比池和样品池中分别放入本底材料和 CdSSe/ZnS 量子点 UV 胶溶液进行测量, 得到量子点的吸收谱, 量子点 PL 光谱测量采用稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS920 型、FLS980, 英国爱丁堡公司), 测量在室温下进行。

第二步进行 QDF 的吸收以及 PL 光谱的测量, 实验安排如图 2, 激励光源为波长 473 nm、输出功率 100 mW 的半导体激光器(MBL-III-100 型, 长春新产业光电技术有限公司), 通过 20 倍聚焦物镜将激光束聚焦到裸光纤(50/125 μm, 纤芯/包层)中, 对光纤端面进行抛光等处理后, 在入射端 A 处用光纤对插的方式连接, 将激励光导入到 QDF 中, 其中插入损耗约为 -5 dB, B 点为光纤出射端, 通过透镜($f=18$)聚焦到光纤光谱仪(TS100A 型, 分辨率为 0.4 nm, 北京中西远大科技有限公司)或者光功率计(1830-c 型, Newport 公司), 测量 QDF 的 PL 光谱和泵浦光功率变化情况, QDF 在 A 端用热熔胶密封, B 端做成活动, 可由外向内压缩缩短, 以便在其它条件不变的情况下获得不同的光纤长度, 通过测量不同掺杂浓度 QDF 的 PL 峰值光强, 以便确定 PL 峰值光强与掺杂浓度之间的关系, 找到适用的掺杂浓度。

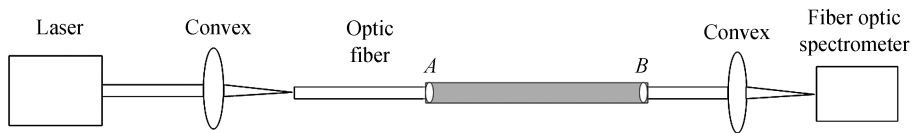


图 2 QDF 测量实验示意图
Fig.2 Schematic diagram of QDF measurement

2 实验结果与讨论

2.1 量子点吸收谱和辐射谱

图 3 为实测的 CdSSe/ZnS 量子点(浓度 $c=0.5$ mg/mL)的吸收谱和 PL 谱, 由图 3 可见, 量子点存在两个吸收带, 第一吸收峰波长 $\lambda_{a1}=623$ nm, 第二吸收峰波长 $\lambda_{a2}=595$ nm, PL 发射谱呈单峰, 表明荧光辐射从单一上能带跃迁到基态, PL 峰波长 $\lambda_e=635$ nm, 发射峰与第一吸收峰波长之间的斯托克斯频移为 12 nm, 荧光谱的半高全宽为 23 nm。

由图 3 可知, CdSSe/ZnS 量子点的能级结构为四能级系统, 能级和结构示意图见图 4, 图 4(b) 中 σ_a 、 σ_e 分别是吸收截面和发射截面, A_{42} 、 A_{32} 、 A_{21} 分别为能级 4→2、3→2、2→1 的跃迁几率. 在泵浦光的激励作用下, 量子点吸收泵浦光能量后, 电子从价带顶部附近(基态)被激励到导带中较高的能级 3、4, 对应于 $^1P_h^{-1}S_c$ 、 $^1S_h^{-1}P_c$ 和 $^1P_h^{-1}P_c$ 吸收跃迁. 能级 3、4 的带内弛豫极快(~ 6 ps^[10]), 电子通过带内无辐射跃迁快速布居到能级 2, 从能级 2 跃迁返回价带同时辐射出荧光光子(中心波长 635 nm). 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, CdSSe/ZnS 量子点的四能级系统实际上可用二能级近似来描述.

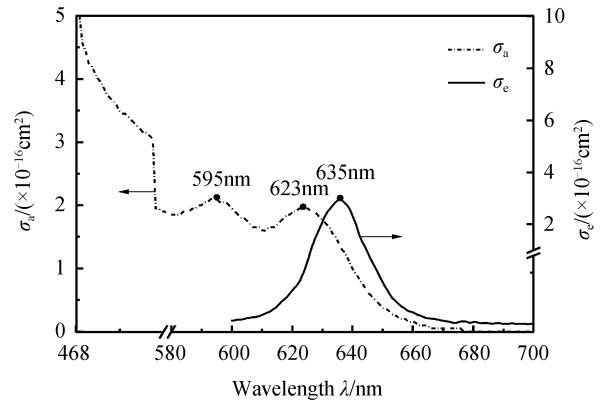


图 3 测量的 CdSSe/ZnS 量子点的吸收谱和发射谱
Fig.3 Measured absorption and PL-emission spectra of CdSSe/ZnS QDs dispersed in UV

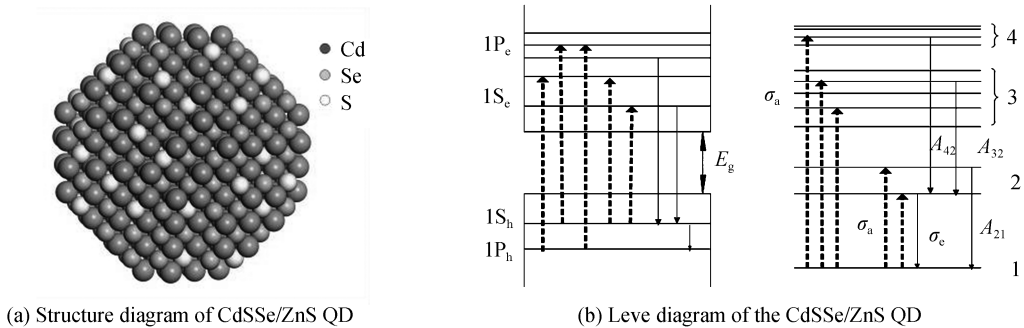


图 4 CdSSe/ZnS 量子点的能级和结构示意图

Fig.4 Level and structure diagram of the CdSSe/ZnS QD

由实测量子点的吸收和发射谱, 得到量子点的吸收系数、吸收截面和发射截面. 测量的光强变化满足 Lambert-Beer 定律

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (1)$$

式中 I_0 是入射光强, α 为量子点的吸收系数, L 为光穿过样品的光程. 实验中, 光程 $L = 5$ mm, 第一吸收峰值波长 ($\lambda_{a1} = 623$ nm) 处的 $I/I_0 = 0.91$, 由式(1)可得 $\alpha = 0.45 \text{ cm}^{-1}$. 由吸收截面 $\sigma_a = \alpha/n_q$ (n_q 为量子点数密度), 可得 λ_{a1} 处的吸收截面为 $\sigma_a = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

对于发射截面, 由于量子点导带内的弛豫速率极快, 导带内的粒子数密度分布很快达到平衡, 因此, 辐射和吸收之间满足 Mc Cumber 关系^[11], 即

$$\sigma_e(\nu) \approx \sigma_a(\nu) \exp\left(\frac{E_{21} - h\nu}{kT}\right) \quad (2)$$

式中 E_{21} 为跃迁平均跃迁能, 当 $h\nu_0 = E_{21}$ 时, $\sigma_a = \sigma_e$, 该跃迁能可通过第一吸收峰强度和辐射峰强度的归一化, 由两者截面的交点来确定. 由图 3 可知 $E_{21} = 1.97$ eV. 由测量的 λ_{a1} 处的吸收截面 σ_a , 可得对应波长处的发射截面 $\sigma_e = 8.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. 于是, 根据图 3 实测的整个谱带的吸收谱和发射谱, 即可确定谱带内量子点的吸收截面和发射截面的大小, 截面大小的定标示于图 3 的纵坐标刻度.

2.2 吸收系数和吸收截面随组份比例 x 的变化

图 5 为测量得到的不同组份比例的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点的吸收谱. 由图 5 可见, 第一吸收峰值波长 $\lambda_{a1} = 500, 560, 600, 623$ nm. 根据 Perna^[12] 关于吸收峰值波长和 x 的关系, 可以得到其对应的组份比例 $x = 0.9, 0.8, 0.55, 0.4$.

由图 5 可进一步确定不同 x 所对应的吸收截面, 结果见图 6. 由图 6 可见, CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点的吸收截面随 x 增大呈指数减小. 图中圆点是 Wu^[8] 测量的 $x = 0.79$ 时的吸收截面, 截面值与本文的结果相当接近.

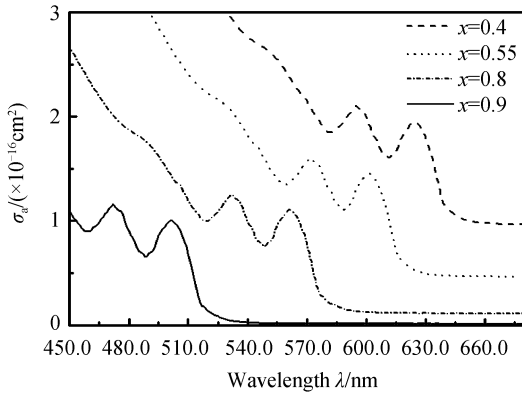


图5 不同组份比例 x 的 CdS _{x} Se _{$1-x$} /ZnS 的吸收谱
Fig.5 Absorption spectra of CdS _{x} Se _{$1-x$} /ZnS with the various component ratio x

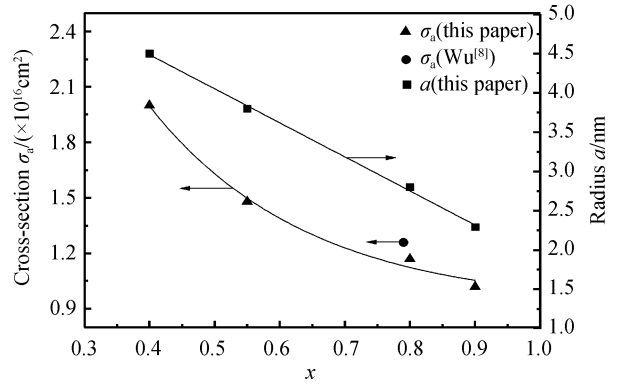


图6 测量的 CdS _{x} Se _{$1-x$} /ZnS 量子点的吸收截面和半径 a 随组份比例 x 的变化
Fig.6 Measured absorption cross-section and radius of CdS _{x} Se _{$1-x$} /ZnS QDs varying with x

根据测量的吸收峰波长确定量子点的粒径.由有效质量近似修正的 Brus 方程^[13]为

$$E_{1S_{1s}} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon a} - 0.248 \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2} \quad (3)$$

式中, $E_{1S_{1s}}$ 是量子点基态带隙, E_g 是体材料带隙 ($= 1.82 \text{ eV}^{[12]}$), a 是量子点半径, μ 是电子-空穴的折合质量 ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$, m_e^* 为电子有效质量, m_h^* 为空穴有效质量), ϵ 是量子点介电系数 ($= 9.3^{[14]}$), e 是电子电荷, $m_e^* = 0.13m_0^{[14]}$, $m_h^* = 0.46m_0^{[14]}$ (m_0 为自由电子质量). 根据图 5 测量的第一吸收峰波长, 可得量子点核 CdS _{x} Se _{$1-x$} ($x=0.4, 0.55, 0.8, 0.9$) 的半径分别为 4.5, 3.8, 2.8, 2.29 nm (示于图 6). 由于外包覆层 ZnS 的吸收带远离核 CdSSe 的辐射波长区, 因此不会对所测光谱的吸收和辐射产生影响. 随着组份比例 x 的增大, S 所占的比例增大, 由于 S 原子比 Se 原子小, 因此 CdS _{x} Se _{$1-x$} 量子点的半径变小, 这与实验测量计算所得的结果相符. 由于量子尺寸效应, 吸收截面随着量子点尺寸的减小而减小^[2], 这也是吸收截面随组份比例 x 增大而变小的原因. 当 $x=1$ 时, 量子点核退化成 CdS, 量子点成为 CdS/ZnS. 按图 6 数据外推, 可知其吸收截面 $\sigma_a \approx 1.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, 与 Yang^[15] 测量的 CdS 量子点的吸收截面结果基本吻合.

2.3 QDF 对抽运光的吸收

图 7 为测量的不同掺杂浓度的 QDF 对 473 nm 泵浦光的吸收速率. 实验条件为量子点掺杂浓度 0.1~5 mg/mL、光纤长度 1~20 cm. 由图 7 可见, 泵浦光功率随光纤长度的增加呈指数衰减, 当光纤长度超过 10 cm, 泵浦光功率所剩无几. 掺杂浓度越高, 吸收速率越大, 泵浦光衰减得越快.

QDF 中光强的损耗主要来自吸收, 沿光纤的传输衰减满足 Lambert-Beer 定律. 由于光纤纤芯的基底 UV 胶的吸收很小, 可以忽略^[9], 因而, 可以认为光纤的吸收就是量子点的吸收. 根据式(1)和图 7, 可得 QDF 对 473 nm 波长的吸收速率或吸收系数, α 、吸收截面 σ_a 以及每摩尔吸收系数 $\epsilon = \alpha/C$ (C 是量子点的摩尔浓度), 具体数据见表 1.

由表 1 可知, 量子点的吸收系数 α 和吸收截面 σ_a 和掺杂浓度 c 有关. 由图 8 可见, 吸收系数随量子点掺杂浓度的增大线性增大. 在本文实验掺杂浓度范围内, $\alpha = 0.42 \sim 0.86 \text{ cm}^{-1}$. 此外, 吸收截面 σ_a 随掺杂浓度呈负指数下降, $\sigma_a = (3.15 \sim 9.22) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. 当掺杂浓度增加到 0.5 mg/mL 时, 吸收趋于饱和, 吸收截面趋于常数. 图 8 中 \blacktriangle 为掺入光纤前的量子点对 473 nm 波长的吸收截面 (来自于图 3), 它与所测的 QDF 中的吸收截面数据吻合. 作为比较, 图 8 给出了文献[9]测量的 CdSe/ZnS 量子点 (相当于本文 $x=0$) 的吸收截面随掺

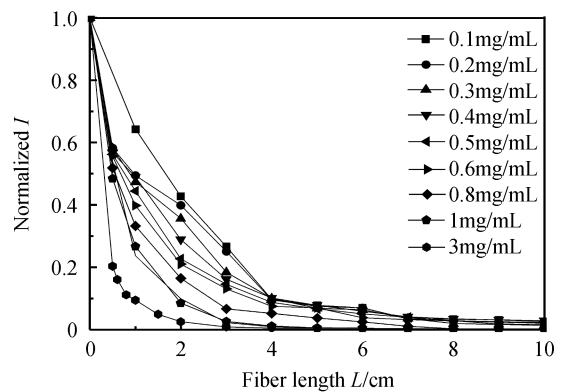


图7 泵浦功率随光纤长度的变化
Fig.7 Measured pumping power as a function of fiber length

表 1 测量的 473 nm 波长处 QDF 的吸收系数和吸收截面

Table 1 Measured absorption coefficient and absorption cross-section at 473 nm

Concentration $c/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	Density $n_q/(10^{15} \cdot \text{cm}^{-3})$	Absorption coefficient $\alpha/(\text{cm}^{-1})$	Absorption cross-section $\sigma_a/(10^{-16} \cdot \text{cm}^2)$	Absorption coefficient per mole $\epsilon/(\times 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.1	0.45	0.42	9.22	5.60
0.2	0.90	0.45	5.02	3.00
0.4	1.81	0.63	3.48	2.09
0.5	2.26	0.73	3.24	1.94
0.6	2.71	0.86	3.15	1.91

杂浓度的变化.本文量子点的吸收截面比文献[9] CdSe/ZnS 量子点的吸收截面大,原因主要是本文量子点的粒径比文献[9]的粒径大~3 nm.由于吸收截面关联于量子点粒径,因此,本文与文献[9]的吸收截面在相同粒径的情况下是吻合的.两者的吸收截面随掺杂浓度的变化趋势一致.

2.4 PL 峰值强度与 QDF 浓度及长度关系

为了发现 PL 峰值强度随掺杂光纤长度和掺杂浓度之间的关系,在保持入射光功率相同的情况下,对前述的 8 种浓度、光纤长度 1~20 cm 之间测量了其 PL 辐射谱,结果见图 9(每间隔 1 cm 调整光纤长度得到相对光强最大).

由图 9 可知,PL 峰值波长位于 634.2~635.5 nm 之间.当量子点掺杂浓度从 0.1 mg/mL 开始增加时,PL 峰值强度呈现先增大后减小的现象.当掺杂浓度为 0.4 mg/mL 时,PL 峰值最大,此时掺杂浓度达到饱和.

在 473 nm 波长的泵浦光激励下,PL 峰值强度随量子点掺杂浓度的变化(图 10)呈现由低到高再到低的变化.不同掺杂浓度 PL 峰值强度最大值所对应的光纤长度不相同,浓度越大,达到最大 PL 峰值强度的光纤长度越短.例如,当掺杂浓度为 0.4 mg/mL 时,随着光纤长度的增加,PL 峰值强度逐渐增大;当光纤长度达到 11 cm 时,PL 峰值强度达到最大;之后,随着光纤长度的增加,PL 峰值强度减小,出现饱和现象.这种饱和现象是由于光致荧光沿光纤传输过程中,其沿途的辐射增益与吸收损耗相互制约所造成的,具体原因这里不再详述,可参见文献[11,16].

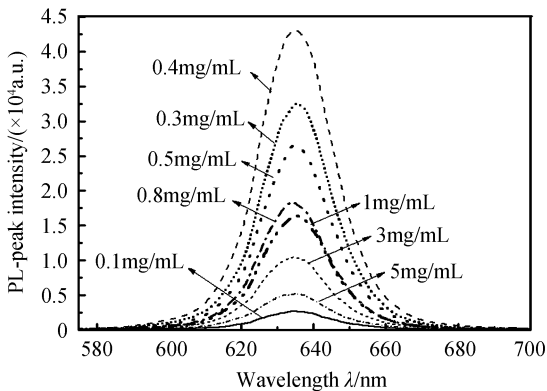


图 9 不同浓度下 CdSSe/ZnS 量子点光纤的 PL 出射光谱
Fig.9 PL spectra of CdSSe/ZnS QD doped fiber for different doping concentrations

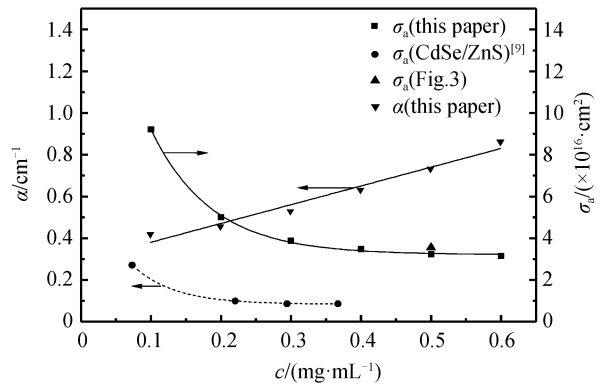


图 8 测量的光纤中 CdSSe/ZnS 量子点吸收系数和吸收截面随掺杂浓度的变化
Fig.8 The measured absorption coefficient and cross-section of CdSSe/ZnS QDs doped in fibers varying with the doping concentration

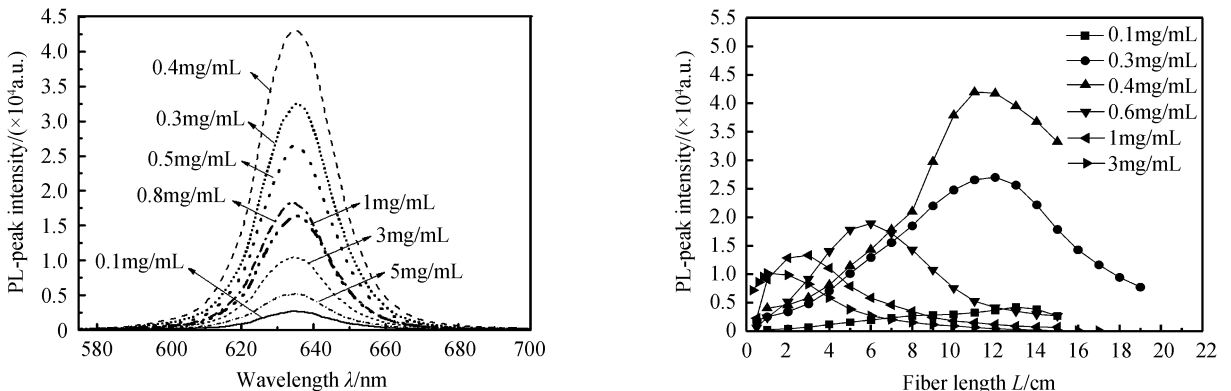


图 10 不同掺杂浓度 CdSSe/ZnS 量子点的 PL 峰值随光纤长度的变化
Fig.10 PL-peak intensity of the CdSSe/ZnS QD varying with the fiber length for different doping concentrations

PL 峰值强度与量子点掺杂浓度有关. 这表明当泵浦光强恒定时, 存在一个可使 PL 峰值光强最大的掺杂浓度. 原因分析如下: 量子点受激发所产生的跃迁载流子数 $N \propto I(\lambda)$ (激励光强), 在激励光源不变的情况下, 激励光所能激发的载流子数 N 恒定, 这意味着量子点数密度与光纤体积的乘积是一个定值, 即 $\pi r^2 L_f n_q \equiv C$ (r 为光纤半径, L_f 为光纤长度). 根据图 7 所测的结果, 这里 $C \equiv (8.9 \pm 1.4) \times 10^{12}$ (个). 因而, 激发相同数目的量子点所需的光纤长度随着掺杂浓度的提高而减小. 但随着量子点浓度的持续提高, 量子点之间的相互作用增强, 产生高浓度掺杂情况下的能级上转换, 从而使得原能级跃迁频率的 PL 光辐射减弱. 另一方面, 掺杂浓度越高, 来自量子点大尺寸效应的散射损耗也将增大^[11,16], 从而抑制了 PL 强度的进一步增大.

3 结论

测量了不同组份系数 x 的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点的吸收谱和 PL 辐射谱, 得到了量子点的吸收系数、吸收截面和发射截面随波长的变化. 量子点的吸收谱呈双峰形, 吸收峰值波长分别位于 595、623 nm, 表明量子点存在两个吸收带. 在 473~635 nm 波长范围内, CdS_{0.4}Se_{0.6}/ZnS 量子点吸收系数为 0.8~0.35 cm⁻¹, 吸收截面为 $(3.55 \sim 1.53) \times 10^{-16}$ cm². 发射截面呈单峰, 表明荧光辐射从单一上能带跃迁到基态. 对于粒径为 4.5, 3.8, 2.8, 2.29 nm; $x = 0.4, 0.55, 0.8, 0.9$ 的量子点, 第一吸收峰值波长分别为 623, 600, 560, 500 nm, 峰值发射截面为 $(2, 1.48, 1.17, 1.02) \times 10^{-16}$ cm². CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点吸收截面和半径弱依赖于组份比例 x .

制备了以 UV 胶为纤芯本底的 CdS_{0.4}Se_{0.6}/ZnS-QDF, 研究了 QDF 中 473nm 泵浦光的吸收速率系数以及 PL 辐射光的传输特性. 结果表明: 泵浦光功率沿光纤呈指数下降, 特征光纤长度和掺杂浓度有关. QDF 的吸收速率系数弱关联于掺杂浓度, 当掺杂浓度为 0.5 mg/mL 时, 吸收截面趋于饱和为 3.15×10^{-16} cm². QDF 的 PL 峰值强度依赖于掺杂浓度和光纤长度. 存在一个使 PL 光强饱和的掺杂浓度和光纤长度. 当掺杂浓度为 0.4 mg/mL, 光纤长度为 11 cm 时, PL 光强最大. 这些实验结果有助于 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点增益型器件的研制.

参考文献

- [1] CHEN Zhen-hua, LI Hui, ZHANG Xiang-zhi, *et al.* Surface states in ternary CdSSe quantum dot solar cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, **17**: 1373-1380.
- [2] JASIENIAK J, SMITH L, EMBDEN J V, *et al.* Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots[J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2017, **113**(45): 45573-85.
- [3] CHENG Xiao-yu, LOWE S B, REECE P J, *et al.* Colloidal silicon quantum dots: from preparation to the modification of self-assembled monolayers (SAMs) for bio-applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(8): 2680-2700.
- [4] YU J Y. A novel electrochemical preparation of PbS nanoparticles[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2006, **131**(1-3): 200-202.
- [5] SALIM N, YOUNG A G, TILLEY R D, *et al.* Synthesis of CdSeS nanocrystals in coordinating and noncoordinating solvents: solvent's role in evolution of the optical and structural properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **21**: 5185-5193.
- [6] PAN A, YANG H, LIU R, *et al.* Color-tunable photoluminescence of alloyed CdS_xSe_{1-x} nanobelts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(45): 15692-3.
- [7] ADEGOKE O, NYOKONG T, FORBES P, *et al.* Photophysical properties of a series of alloyed and non-alloyed water-soluble L-cysteine-capped core quantum dots[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **S0925-8388**(16): 33412-20
- [8] WU F, TIAN W, CHEN W J, *et al.* Optical nonlinearity and optical limiting of CdSeS/ZnS quantum dots[J]. *Journal of Modern Optics*, 2009, **56**(17): 1868-1873.
- [9] CHENG Cheng, ZHAI Shi-tao. Determination of nonlinear dependence between absorption and dispersion of CdSe/ZnS quantum dots doped in ultraviolet glue[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, **34**(6): 0612009.
- 程成, 翟诗滔. 紫外胶基底中 CdSe/ZnS 量子点的吸收与色散非线性关系的确定[J]. *光学学报*, 2014, **34**(6): 0612009.
- [10] GUNDLACH L, PIOTROWIAK P. Ultrafast spatially-resolved carrier dynamics in single CdSSe nanobelts[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(28): 12162-12166.
- [11] CHENG Cheng, CHENG Xiao-yu. Nanophotonics and applications[M]. Beijing: Science Press, 2017, 225-239.
- 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, 225-239.
- [12] PERNA G, PAGLIARA S, CAPOZZI V, *et al.* Excitonic luminescence of CdS_xSe_{1-x} films deposited by laser ablation on Si substrate[J]. *Solid State Communications*, 2000, **114**(3): 161-166.
- [13] ALLEN G, DELERUE C. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals[J]. *Physical Review B*, 2004, **70**(24): 245321.

- [14] DUJARDIN F, FEDDI E, ASSAID E, *et al.* Stark shift and dissociation process of an ionized donor bound exciton in spherical quantum dots[J]. *European Physical Journal B*, 2010, **74**(4): 507-516.
- [15] YANG C C, MAI Y W. Size-dependent absorption properties of CdX (X = S, Se, Te) quantum dots[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, **535**(535): 91-93.
- [16] CHENG Cheng, ZENG Feng, CHENG Xiao-yu. 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.