

文章编号: 1000-7032(2013)07-0894-06

## CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的增益研究

李其扬, 刘丽炜, 胡思怡, 张凤东, 王 玥, 苗馨卉, 谭 勇, 张喜和\*

(长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 采用油相法合成了 CdSe/CdS/ZnS 量子点, 相对于 CdSe 量子点, 其吸收光谱、发射光谱均发生了红移。利用 COMSOL Multiphysics 软件模拟 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤和甲苯光纤的电场分布, 结果表明 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电场强度高于甲苯光纤。采用中心波长为 532 nm 的稳态半导体激光器作为光源, 对甲苯光纤、CdSe/ZnS 量子点光纤、CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤进行电压信号测试, 发现 CdSe/ZnS 量子点光纤和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电压信号值相对于甲苯光纤电压信号值分别增强了 6.28 mV 和 18.43 mV, 表明双壳型量子点光纤的增益高于单壳型量子点。

**关键词:** 光纤光学; 量子点; 红移; 光谱分析; 增益

中图分类号: O471.1; TN253 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20133407.0894

## Gain Study of CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots Doped Fiber

LI Qi-yang, LIU Li-wei, HU Si-yi, ZHANG Feng-dong,  
WANG Yue, MIAO Xin-hui, TAN Yong, ZHANG Xi-he\*

(Department of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zhangxihe@cust.edu.cn

**Abstract:** CdSe/CdS/ZnS quantum dots were synthesized in oil phase. Comparing with the CdSe quantum dots, the absorption-peaks and PL-peaks wavelengths of the CdSe/CdS/ZnS quantum dots had a red shifted. By using the COMSOL software, the electric field distribution of the CdSe/CdS/ZnS doped fiber and toluene doped fiber were simulated. The results show that the electric field intensity of the CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber is higher than that of the toluene one. The signal voltage value of the toluene doped fiber, CdSe/ZnS quantum dots doped fiber, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber were measured by 532 nm CW laser. The results demonstrate that the signal voltage value of the CdSe/ZnS and the CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fibers are enhanced to 6.28 mV and 18.43 mV, respectively. It shows that the gain of CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber is higher than that of the CdSe/ZnS one. So, the CdSe/CdS/ZnS quantum dots are more suitable for fiber signal transmission as gain medium in the future.

**Key words:** fiber optics; quantum dots; red shift; spectroscopic analysis; gain

收稿日期: 2013-04-03; 修订日期: 2013-05-21

基金项目: 吉林省科学技术厅青年基金(201201118); 吉林省科技厅国际合作项目(20110748)资助项目

作者简介: 李其扬(1988-), 男, 吉林长春人, 主要从事纳米光子学方面的研究。

E-mail: lqylee000@163.com

# 1 引 言

量子点是一种发光纳米颗粒,与传统的有机荧光染料相比,它具有激发光谱宽、连续分布,而发射光谱对称分布、宽度窄、颜色可调,并且光化学稳定性高、不易光解等优良的光学特性。从20世纪70年代起,量子点就成为科学工作者的主要研究对象。半导体量子点的制备方法主要分为水性法<sup>[1-2]</sup>和油相法<sup>[3-5]</sup>。水性法具有无毒、无污染、安全等优点,因此受到研究者的广泛青睐。但是水相合成法的量子点荧光产率一般较低,并且化学稳定性较差。相比而言,油性环境下合成的量子点具有更优异的发光特性和更高的量子产率。

近年来,利用量子点作为光纤传输的增益介质成为了研究热点<sup>[6-7]</sup>。2000年,Klimov等<sup>[8]</sup>提出了量子点作为光增益和放大介质的可能。他们在研究量子点的动态竞争过程中发现,尽管存在高效率、固有的非辐射螺旋重组存在,但在特有的波长处依然发现了光增益。之后,Dove等<sup>[9]</sup>采用气化的方法将Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>在玻璃光纤中芯层表面沉积一层纳米薄膜,利用较低的泵浦功率(38 nW, 980 nm),在光通信1 550 nm波段实现了带宽大于100 nm的放大特性。最近,浙江工业大学的程成等<sup>[10]</sup>成功制备出掺杂CdSe/ZnS量子点光纤,并且在473 nm稳态半导体激光器的激励下,测量出658 nm的信号光功率为3.8 dB。目前,掺铒光纤放大器的发展已经很缓慢,所以找到一种新型掺杂材料变得十分迫切。量子点光纤放大器具有宽波带、高增益、低噪声等众多优点<sup>[11]</sup>,而且其发射波长可控,从而可以根据具体的需求制作出不同波长处的光纤放大器。这些特性表明量子点光纤放大器具有广阔的发展前景。

本文制备了CdSe/CdS/ZnS量子点,提出一种CdSe/CdS/ZnS量子点光纤。利用COMSOL Multiphysics软件对甲苯光纤和CdSe/CdS/ZnS量子点光纤的电场分布图进行了理论模拟。在532 nm稳态半导体激光的激励下,利用示波器将甲苯光纤与量子点光纤的输出信号进行比较实验,对其放大特性进行了分析。

## 2 实 验

### 2.1 量子点的制备

#### 2.1.1 仪器与试剂

采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的

TU-1810DSPC型紫外-可见分光光度计测量样品的紫外-可见吸收光谱。采用Ocean Optics公司的QE6500型荧光光谱测试仪测量样品的发射光谱,光源为长春新产业公司的532 nm稳态半导体激光器,示波器为Tektronix公司的TDS-2024B型。

实验所用的试剂主要有十八烷烯(ODE)、油酸(OA)、氧化镉(CdO)、硒粉(Se)、三正辛基膦(TOP)、三正辛基氧膦(TOPO)、硬脂酸(OCT)、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)和硫粉(S)。

#### 2.1.2 实验方法

在100 mL三叉瓶中溶解1 mol氧化镉(CdO)、16 mL十八烷烯(ODE)、5 mmol油酸(OA),在通入氮气的环境下缓慢加热至220 °C。然后,将温度调到280 °C并持续5 min,迅速向内注射0.8 mL浓度为1 mol/L的三正辛基膦-硒(TOP-Se),反应制备出CdSe量子点。在100 mL三叉瓶中溶解0.8 mmol氧化镉(CdO)、16 mmol氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)、1.5 g三正辛基氧膦(TOPO)和5 mL油酸(OA)来制得CdS/ZnS壳。在通入氮气的环境下,反应混合物加热至120 °C,持续30 min,然后将CdSe量子点溶液缓慢注射到搅拌的混合物中。反应混合物的温度保持在120 °C,蒸发溶剂。加热15 min之后,堵塞小孔,并令反应温度升高到210 °C。温度达到后,将1 mL三正辛基膦-硫(TOP-S)逐滴加入反应混合物中,将温度保持在210 °C持续10~15 min,最后离心存放备后续实验用。

### 2.2 量子点光纤的增益测试

实验中采用的石英空芯光纤的内径为200 μm,外径为400 μm。利用甲苯作为本底材料<sup>[11]</sup>。CdSe/ZnS和CdSe/CdS/ZnS溶于甲苯的质量浓度均为0.04 mg/mL,光纤截取长度均为10 cm<sup>[13]</sup>,泵浦光源采用中心波长为532 nm的稳态半导体激光器。使用EM1644型信号发生器对激光器加载方波信号,输出信号由TDS2024B型示波器进行接收。光路如图1所示,利用分光镜将光源出射光分成等能量的两束光。光束1经过透镜进入甲苯光纤,光束2经过透镜进入溶于甲苯的量子点光纤,硅光电池进行信号采集并直接连于示波器。共进行两项实验,第一项为光束2经过溶于甲苯的CdSe/ZnS光纤;在光路其他装置不变的情况下,将CdSe/ZnS量子点光纤换成CdSe/CdS/ZnS光纤,进行第二项实验。将两次结

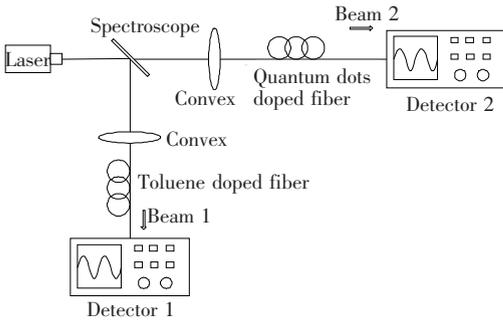


图 1 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的增益测试装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment on the gain of the CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber

果分别用示波器采集并进行分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 量子点的透射电子显微镜分析

图 2 为 CdSe 量子点和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的高倍透射电子显微镜 (TEM) 图。从图中可以看出, CdSe 量子点分布均匀, 粒径为 3 ~ 5 nm; CdSe/CdS/ZnS 量子点的粒径为 4 ~ 6 nm, 大于 CdSe 量子点, 表明 CdSe/CdS/ZnS 量子点具备了良好的核壳型结构。

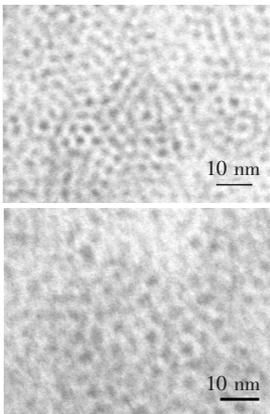


图 2 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的透射电子显微镜 (TEM) 图

Fig. 2 TEM image of CdSe and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

### 3.2 量子点的吸收光谱

图 3 是所制备的 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出, CdSe 量子点的吸收峰为 548 nm, CdSe/CdS/ZnS 量子点的吸收峰为 567 nm, 表明由 CdS/ZnS 包后的量子点产生了 19 nm 的红移。该红移的产生可以利用 Kubo 理论<sup>[15]</sup>来解释。当粒子尺寸达到纳米数量级时, 能级产生分裂, 存在以下规律:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_f}{N} \propto V^{-1}, \quad (1)$$

$$V \propto d^3, \quad (2)$$

$$\delta = h \frac{c}{\lambda} \propto \lambda^{-1}, \quad (3)$$

得出  $\delta \propto d^{-3}, \quad (4)$

$$\lambda \propto d^3, \quad (5)$$

式中,  $c$  为光速,  $\lambda$  为吸收峰位置的波长,  $\delta$  为粒子能级间距,  $N$  为粒子中的总电子数,  $E_f$  为费米势能,  $h$  为普朗克常数,  $V$  为粒子体积,  $d$  为粒子直径。根据式 (4) 和 (5), 量子点的能级间距离与粒径成反比, 吸收峰的位置随着粒径的增大而红移。

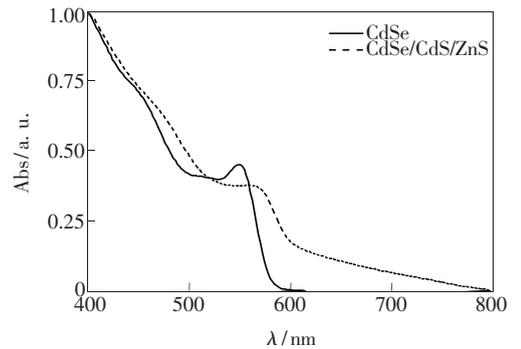


图 3 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of CdSe and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

### 3.3 量子点的荧光光谱

图 4 是所制备的 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的荧光光谱。从图中可以看出, CdSe 量子点的荧光发射峰为 572 nm, 而 CdSe/CdS/ZnS 量子点的荧光发射峰为 592 nm, 产生了 20 nm 的红移。该红移产生的原因是随着包裹了两层之后, 量子点的粒径逐渐增大, 在量子尺寸效应的作用

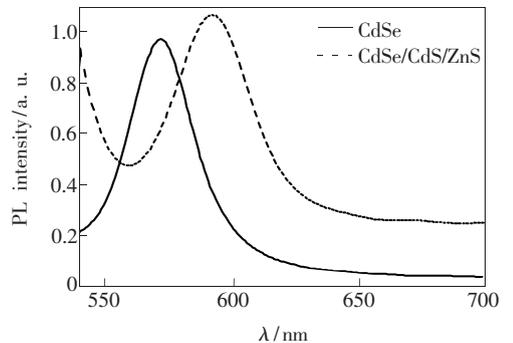


图 4 CdSe 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of CdSe and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

下,比表面积随着粒径的增大而减小,从而减少了粒子表面的原子数量,使表面的光激发产生的正电荷或负电荷所受到的钝化表面的束缚作用减弱,因此荧光发射峰的位置发生显著红移<sup>[7]</sup>。

### 3.4 量子点光纤的增益

#### 3.4.1 理论模拟与分析

在电信号测试中可以利用场强的变化来表示电信号的变化,因此,我们利用 COMSOL Multiphysics 4.3a 软件对 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤和甲苯光纤的场强分布进行理论模拟。基于射频模块中的频域分析法,构建光纤内径为 200 μm,外径为 400 μm 的几何模型,利用稳态分析功能进行二维仿真。模态分析中, $x, y$  轴表示光纤截面, $z$  轴表示波导的传播。

设定光纤包层折射率为 1.437 8,甲苯折射率为 1.496 7,溶于甲苯的 CdSe/CdS/ZnS 量子点的折射率为 1.503 4,同时设定激发入射波长为 532 nm。由于光场的限制能力很强,故外围边界设定为完美半导体。我们利用 COMSOL Multiphysics 软件基于式(6)进行模态分析。

$$\nabla \times (\nabla \times E) - k_0^2 \epsilon_r E = 0, \quad (6)$$

其中  $E$  表示电场强度, $k_0$  表示波矢, $\epsilon_r$  表示介电常数。图 5 是甲苯光纤和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的光纤截面电场分布图,其中(a)为纤芯掺杂甲苯分析图,(b)为掺杂溶于甲苯的 CdSe/CdS/ZnS 量子点分析图,外层均为石英光纤。从  $z$  轴可以看出,CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电流密度高于甲苯光纤。随着电流密度的增强,单位时间内穿过单位面积的电荷数量随之增加,导致电子所受到的力和电子移动的速度也逐渐增加,故电场强度增强,所以 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电场强度高于甲苯光纤。

增益是信号放大过程中一个重要的参数,增益表达式、速度速率方程、传输方程的具体推导过程如下<sup>[12]</sup>:

$$g = a(N - N_0), \quad (7)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{qV} - R(N) - \frac{\Gamma g P_{av}}{A_{SOA} E_p}, \quad (8)$$

$$\frac{dP_{av}}{dt} = \Gamma g P_{av}, \quad (9)$$

上述公式采用单一能级结构, $P_{av}$ 为放大后的平均光功率, $I$ 为偏电流, $\Gamma$ 为限制系数, $E_p$ 为光子能

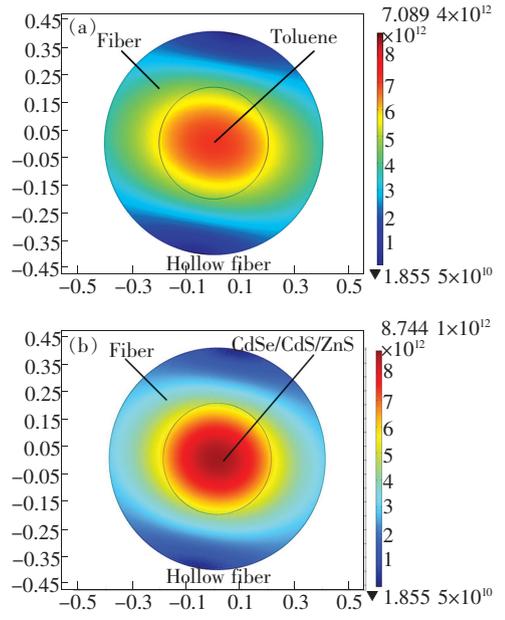


图 5 掺杂甲苯(a)和溶于甲苯的 CdSe/CdS/ZnS 量子点(b)光纤的截面电场分布图

Fig. 5 Electric field distributions of toluene (a) and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dissolved in toluene (b) doped fiber

量, $N$ 为载流子密度, $N_0$ 为透明载流子密度, $q$ 为电量, $V$ 为体积, $R(N)$ 为俄歇复合公式。 $g$ 为增益,其峰值为  $g_p = \alpha(N - N_0)$ ,即取决于信号波长和载流子密度  $N$ , $\alpha$ 为增益系数。而  $R(N)$ 包括自发辐射和非辐射跃迁,具体表达式如下:

$$R(N) = AN + BN^2 + CN^3 G_{ns}, \quad (10)$$

其中  $A$  为表面缺陷复合系数, $B$  为辐射复合系数, $C$  为俄歇复合系数, $N$  为载流子密度。经过推导,得出增益表达式为

$$G(t) = \exp \left[ \int_0^L \Gamma g \left( z, t + \frac{z}{V_g} \right) dz \right] = 10 \lg \left( \frac{S_{out}(t)}{S_{in}(t)} \right), \quad (11)$$

式中  $S_{in}$  和  $S_{out}$  分别表示输入和输出光强。电压信号增强即是光强增大<sup>[14]</sup>,所以实验中采用信号发生器对稳态半导体激光器加载方波信号,利用示波器测试电压信号。

#### 3.4.2 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的增益比较

图 6 为 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电压信号放大图。可以看出两种量子点均有信号增强的作用,但是 CdSe/CdS/ZnS 双壳型量子点光纤的电压信号增强高于 CdSe/ZnS 单壳

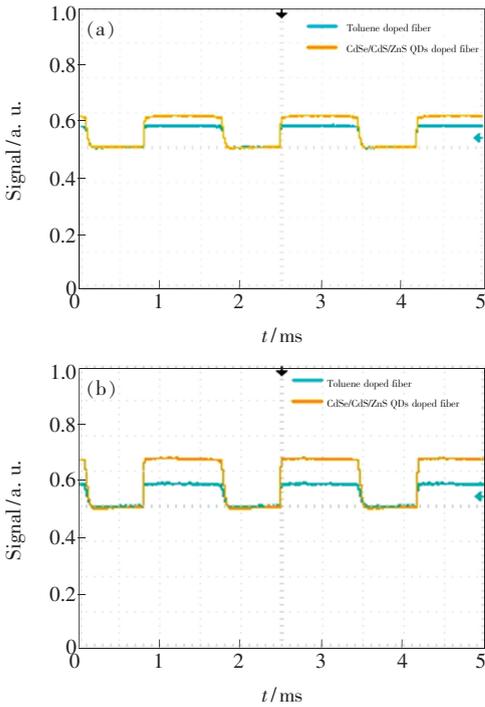


图 6 CdSe/ZnS 量子点光纤 (a) 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤 (b) 的示波器信号放大图

Fig. 6 Signal amplification of the CdSe/ZnS quantum dots (a) and CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber (b) using the oscilloscope

型量子点。

表 1 是甲苯光纤与 CdSe/ZnS 量子点光纤、CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电压测试数据,其中 Detector 1 测量的是甲苯光纤的信号, Detector 2 测量的是量子点光纤的信号。可以看出,与甲苯光纤信号相比, CdSe/ZnS 量子点光纤信号的最大值平均产生 3.55 mV 的增强,平均值平均产生 6.28 mV 的增强; CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的最大值平均产生 13.73 mV 的增强,平均值平均产生 18.43 mV 的增强。结果表明,双壳型 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤具有更优异的增强作用。电压信号增强即是电场强度的增强,此结果与之前

表 1 量子点光纤的信号放大

Table 1 Signal amplification of the quantum dots doped fiber

|              | Max value /mV |            | Average value/mV |            |
|--------------|---------------|------------|------------------|------------|
|              | Detector 1    | Detector 2 | Detector 1       | Detector 2 |
| CdSe/ZnS     | -18.7         | -22.3      | -32.6            | -39.1      |
|              | -19.8         | -23.8      | -34.8            | -40.3      |
|              | -18.8         | -22.1      | -33.3            | -39.9      |
|              | -17.3         | -20.6      | -32.2            | -38.7      |
| CdSe/CdS/ZnS | -20.1         | -35.9      | -31.9            | -54.2      |
|              | -18.9         | -33.2      | -32.7            | -48.9      |
|              | -20.3         | -33.5      | -29.9            | -48.7      |
|              | -18.2         | -29.8      | -33.8            | -50.2      |

利用 COMSOL Multiphysics 4.3a 模拟 CdSe/CdS/ZnS 量子点的结果相符,说明所制备的双壳型量子点可以作为增益介质用于光纤传输中。

## 4 结 论

与 CdSe 量子点相比, CdSe/CdS/ZnS 量子点的吸收光谱和发射光谱分别产生了 19 nm 和 20 nm 的红移,此种新型的双壳结构量子点具有更优异的荧光特性。利用 COMSOL Multiphysics 软件对 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤和甲苯光纤进行了理论模拟,结果表明 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤具有电信号放大的作用。对甲苯光纤、CdSe/ZnS 量子点光纤、CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤进行了电压信号测试,发现 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的电压信号均高于甲苯光纤, CdSe/ZnS 单壳型量子点光纤的电压信号值平均增加了 6.28 mV,而 CdSe/CdS/ZnS 双壳型量子点增加了 18.43 mV。电压信号的增强即是电场强度的增强,所以 CdSe/CdS/ZnS 量子点具有比 CdSe/ZnS 量子点更优异的增益特性,有可能成为量子点光纤放大器的一种新型掺杂材料。

## 参 考 文 献:

- [1] Harrison M T, Kershaw S V, Rogach A L, *et al.* Wet chemical synthesis of highly luminescent HgTe/CdS core/shell nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(2):123-125.
- [2] Bao H B, Gong Y J, Li Z, *et al.* Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTs nanocrystals: Toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(20):3853-3859.
- [3] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, *et al.* (CdSe)/ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(46):9463-9475.
- [4] Peng X G, Schlamp M C, Kadavanich A V, *et al.* Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals

- with photostability and electronic accessibility [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(30):7019-7029.
- [ 5 ] Qu L H, Peng X G. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(9):2049-2055.
- [ 6 ] Wu F, Tian W, Ma L N, *et al.* Optical nonlinear properties of CdSeS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25(4):1461-1464.
- [ 7 ] Dou J. Synthesis and properties of water soluble CdTe and CdTe/CdSe QDs [D]. Dalian: Dalian University, 2012.
- [ 8 ] Klimov V L, Mikhailovsky A A, Xu S, *et al.* Optical gain and stimulated emission in nanocrystals quantum dots [J]. *Science*, 2000, 290(5490):314-317.
- [ 9 ] Suzuki K, Kubota H, Kawannishi S. Optical properties of a low-loss polarization-maintaining photonic crystal fiber [J]. *Opt. Exp.*, 2001, 9(13):676-680.
- [ 10 ] Lin Y G. CdSe/ZnS quantum dot doped fiber and the gain performance [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011.
- [ 11 ] Cheng C, Peng X F, Yan J H. Study on photoluminescence spectra of a (CdSe/ZnS) quantum-dot doped fiber in low doped concentrations [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2009, 38(7):1751-1756 (in Chinese).
- [ 12 ] Li X. The basic theory and application about ultra-fast optical switch of quantum-dot semiconductor optical amplifier [D]. Beijing: Beijing University of Post and Telecommunications, 2012.
- [ 13 ] Zeng F. Study on spectral characteristics of CdSe/ZnS quantum-dot doped fibers with high doping concentrations [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010.
- [ 14 ] Zhang W, Yang J F, Yan Q G. Experiment research on the property of silicon solar cell [J]. *Experiment Technology and Management* (实验技术与管理), 2009, 26(9):42-46 (in Chinese).
- [ 15 ] Kubo R, Kawabata A, Kobayashi S. Electronic properties of small particles [J]. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1984, 14:49-66.