

纳米晶体 PbSe 的吸收光谱特性及光纤掺杂工艺*

程 成¹ 汪小燕^{1,†} 吕德义²

(1 浙江工业大学理学院, 杭州 310032)

(2 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 测量了直径为 5.5nm 的人工纳米晶体(量子点)PbSe 的近红外吸收光谱. 根据量子点浓度、量子点粒度以及 Beer-Lambert 定律, 确定了其吸收截面的峰值. 研究了实验室量子点光纤样品制备的掺杂工艺, 初步探索出抽真空法、注射法、毛细渗透法几种较为可行的掺杂方案. 研究了适合于用作量子点光纤纤芯的材料, 得到了一种与普通石英光纤折射率非常接近的硅酸溶胶.

关键词: 量子点; 量子点光纤; 吸收截面; 硅酸溶胶
EEACC: 2520D

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0107-04

1 引言

近年来,随着高速数据通信、高质量视频通信以及多媒体业务的发展,长距离光纤传输系统通信业务容量成倍增长,对带宽的需求日益增加,光纤放大器在全光网通讯中已得到广泛的应用.其中,研究和应用最多的是掺铒光纤放大器(erbium-doped fiber amplifiers, EDFAs)^[1]、掺镱光纤放大器^[2]和增益可调的掺铊光纤放大器^[3].为了改善光纤放大器的带宽和噪声系数,人们在纤芯中掺入其他元素,设计了双向、反向、多级泵浦等许多不同的结构,如镱、铒等^[2,4].此外,喇曼光纤放大器由于具有全波段放大、低噪声、可以抑制非线性效应和能进行色散补偿等优点,引起人们广泛关注.现在,人们已经研制出带宽约 260nm(1240~1500nm)的 Raman 光纤放大器.这些带宽和增益指标,基本代表了目前国际上光纤放大器的最好水平,也反映了掺天然元素的光纤放大器的极限能力^[4].

由于天然元素吸收与发射谱的波长和波带是固有和无法改变的,因此,目前的掺天然元素光纤放大器无法实现全波段通信^[5].然而,值得注意的是近年来人工纳米晶体材料(量子点)发展迅速,对量子点的光学特性也有了許多研究^[6].量子点是准零维(quasi-zero-dimensional)的纳米材料,由少量的原子所构成,其三个维度的尺寸都在 100nm 以下,内部电子在各方向上的运动都受到局限,所以量子约束效应(quantum confinement effect)特别显著.量

子点的光谱范围随着量子点的尺度不同而变化,现在人们已经有许多不同的方法来制造量子点,在对量子点生长尺度的控制上也有了较好的技术.不同尺度的量子点混合后,其叠加的吸收与辐射谱比天然元素的吸收与辐射谱宽很多.另外,量子点特殊的电学性能和光学性能,也使得其在生命科学、医药、光电器件等多种领域具有极为广阔的应用前景.

文献[7]提出了量子点光纤放大器(quantum dot-doped fiber amplifier, QDFA)的设想,并计算模拟了 QDFA 的带宽和噪声系数等主要指标.计算发现, QDFA 的带宽和噪声系数等关键参数都比目前的主力光纤放大器 EDFA 有明显提高.本文在此基础上,进一步通过实验测量了 PbSe 量子点的近红外吸收光谱,研究了 PbSe 用于制备量子点光纤的掺杂工艺问题,探讨了抽真空法、注射法、毛细渗透法几种较为可行的掺杂方案.研究了可作为 PbSe 量子点掺杂的光纤本底材料,得到了折射率与普通石英光纤非常接近的硅酸溶胶.

2 实验

本文所研究的样品 PbSe 量子点直径为 5.5nm,购自美国 Evident Technologies 公司.该量子点以 2.5mg/mL 的浓度溶于正己烷(C₆H₁₄)当中形成量子点溶胶.测量仪器为美国 Thermo Nicolet 公司的专业傅里叶近红外光谱仪(Nicolet Antaris FT-NIR),光谱测量范围为 12000~5880cm⁻¹.实验中,我们先测量正己烷的近红外吸收光谱,然后测量

* 全国优秀博士论文作者专项基金资助项目(批准号:200433)

† 通信作者. Email: daisywxy_1981@yahoo.com.cn

2006-12-12 收到

PbSe 量子点溶胶的近红外吸收光谱,两次所测光谱强度相减,得到所要的 PbSe 量子点近红外吸收光谱.

由于该量子点最终是用于掺入空心光纤制备成量子点光纤,而作为量子点标准溶剂的正己烷的折射率为 1.3751,且正己烷的近红外吸收非常强烈,因此,需要另外寻找一种能同时满足这些掺杂条件的量子点载体.从物质之间的混合比例、制备所需的外部条件等几处着手,经过多次实验,初步找到与普通石英光纤材质类似、折射率接近的硅酸溶胶.

硅酸溶胶制备过程:将一定质量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水后混合一定量的 CCl_4 置于烧杯中,搅拌升温至约 76°C ,经过约 30min 后回流,停止加热,搅拌降温.待降至常温后,观察烧杯中物质分为两层,下层为粘稠液体,上层为透明液体.用阿贝折射仪测得粘稠液体的折射率为 1.4453(在 12°C 时测得),透明液体的折射率为 1.4658(在 12°C 时测得).

3 结果与分析

图 1 为正己烷的近红外吸收光谱.从图中可看出,正己烷的近红外吸收非常强烈.图 2 为 PbSe 量子点胶体(PbSe 溶于正己烷)的近红外吸收光谱.比较图 1 与图 2,基本看不出掺入 PbSe 量子点后近红外吸收谱线有多大变化,仍然是以正己烷的吸收谱型为主.由此可看出,在近红外波段,正己烷的吸收远远强过 PbSe 量子点的吸收,这也正是需要改变 PbSe 量子点掺杂载体的主要原因之一.图 3 为 PbSe 量子点近红外吸收谱,它为图 2 中的光谱强度减去图 1 中的光谱强度之后得到.可以看出,PbSe 量子点在近红外波段具有很好的吸收能力,在波数 $10000\sim 6000\text{cm}^{-1}$ 的区间里,PbSe 量子点的吸收曲线非常光滑,除在波长 8334cm^{-1} 处有一个非常强的吸收主峰外,无任何杂峰.在短波长区,有一连续的强吸收谱存在.

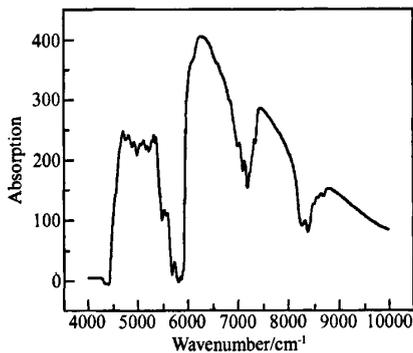


图 1 正己烷的近红外吸收光谱
Fig. 1 Near-IR absorption spectrum of hexane

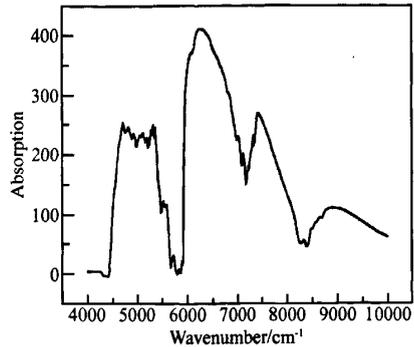


图 2 PbSe 量子点胶体(PbSe 溶于正己烷)的近红外吸收光谱
Fig. 2 Near-IR absorption spectrum of colloidal PbSe quantum dots (PbSe quantum dots use hexane as the solvent)

倘若在 10204cm^{-1} 附近有一个功率足够的泵浦光,在 7692cm^{-1} 附近应该有一个非常明显的辐射峰.由于条件限制,本次测量未做此实验.需要指出,图 3 中吸收峰位于 8334cm^{-1} 处,与 Evident Technologies 公司通常所提供的峰值波数 ($6452 \pm 440\text{cm}^{-1}$) 相比较,有比较大的差别.这可能是我们所测的 PbSe 量子点样品的实际直径小于 5.5nm (我们没有测量它们的粒度分布),也可能是由于样品搁置时间太久引起的.由 Beer-Lambert 定律,可由量子点的吸收谱及浓度等数据计算出吸收截面的绝对值.PbSe 量子点位于第一吸收峰处的吸收能力为 $A = \epsilon C = 1600\Delta ED^3 CL^{[8]}$,其中 C 为摩尔浓度, L 为记录吸收谱的辐射路径长度, ϵ 为每摩尔量子点的消光系数, ΔE 为辐射光子能, D 为量子点的直径.相应地,第一吸收截面的峰值为 $\sigma_a = \frac{A/L}{n_q}$,其中 n_q 为 PbSe 量子点粒子数密度.通过上式计算可得图 3 中的 PbSe 量子点吸收截面峰值高达 $3.54 \times$

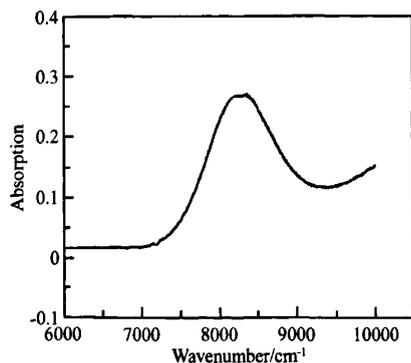


图 3 PbSe 量子点的近红外吸收光谱
Fig. 3 Near-IR absorption spectrum of PbSe quantum dots

10^{-22}m^2 , 它比通常的铒离子 Er^{3+} 的截面高约 2~3 个量级. 这主要是由于 PbSe 颗粒的直径 (~5.5 nm) 比 Er^{3+} 离子大很多, 并且浓度达 2.5 mg/mL 所致.

PbSe 量子点作为普通石英空心光纤的掺杂物, 为使光能在量子点光纤中正常传输, 掺杂物质的折射率必须略大于光纤包层. 实验中初步制得的粘稠液体为硅酸溶胶, 处于液态时的折射率为 1.4453, 略小于普通石英光纤的折射率 (约为 1.4580). 透明液体主要成分为四氯化碳, 在制备过程中对硅酸溶胶起保护作用. 当硅酸溶胶凝固时, 折射率会略为升高. 目前我们尚未测得其凝固后的折射率, 硅酸溶胶的制备也还在进一步尝试中.

4 掺杂工艺

PbSe 量子点掺入空心光纤制备成量子点光纤, 进而制备成量子点光纤放大器, 是一项很有意义的研究, 但是如何把量子点胶体较好地掺入空心光纤并不那么简单. 下面针对量子点光纤制备过程中的掺杂技术提出几条掺杂思路, 并对其优缺点进行初步评价.

抽真空法: 空心光纤的一段浸在胶体里面, 一端接上抽真空设备, 应用真空压力差的方式, 使得空心光纤内部与外界产生一定的压力差, 从而把液体吸到空心光纤中去. 此方法的缺点在于: 若压强过大, 空心光纤可能会塌缩变形, 从而影响到光纤的传输特性; 把液体吸到空心光纤中去所需时间长短以及强度大小较难控制, 若太快, 胶体可能被吸入真空泵内, 因此胶体成本昂贵, 造成损失太大; 由于光纤的直径很小, 真空泵与空心光纤之间的连接较困难. 优点在于此方法能制备较长距离的量子点光纤.

注射法: 实验所备用的空心光纤空心部位直径为 $130 \mu\text{m}$, 比注射用最小号针头直径还要小, 所以不能用针头直接注射, 需另外加一个直径小于 $130 \mu\text{m}$ 的注射衔接头, 也可用硅胶制备一个小型连接器, 用于连接针头与空心光纤. 缺点在于如果胶体材料与石英光纤材料之间是不浸润的, 那么注射的时候可能比较费力, 针头太小容易使液体反向溢出, 找到一个与光纤内径相符合的针头比较困难. 优点为此方法对于掺杂物的量多少较好控制.

毛细渗透法: 如果胶体材料与石英光纤材料之间是浸润的, 那么可以采用此方法, 应用毛细现象使含有量子点的胶体从光纤的一头渗透到另一头. 本次实验研究的胶体材料为硅酸溶胶, 与普通石英光纤的制备材料相似, 显然可以用此方法. 缺点是这种

方法容易在胶体中产生气泡, 从而影响到光纤的传输特性. 优点在于操作简单, 量子点胶体与空心光纤之间无需再加连接体.

5 结论

本文测量和分析了 PbSe 量子点的近红外吸收光谱, 计算了其吸收截面的峰值. 结果表明, PbSe 量子点的近红外吸收峰值明显, 谱线光滑, 吸收截面峰值比普通的铒离子 Er^{3+} 的截面高约 2~3 个量级. 此外, 最近美国 Evident Technologies 公司研制了 PbSe, CdTe, CdSe 和 CdS 等量子点, 它们的吸收和辐射谱覆盖了 465~2340 nm 的宽广的波带. 因此, 通过选择不同类型的掺杂或不同尺度的量子点, 制备出全波段量子点光纤与光纤放大器是有可能的^[7].

本文还对量子点掺杂载体进行了研究, 在实验室初步制备出折射率与普通石英光纤非常接近的硅酸溶胶. 在量子点光纤制造工艺方面, 给出了几条基本可行的掺杂思路. 目前, 在实验室制备阶段, 技术上可能还欠成熟, 但是也可以作为以后大规模工业生产的前期研究, 意义十分重大.

参考文献

- [1] Yeh C H, Chen C Y, Chi S. Dynamic adjustment for gain-clamping erbium-doped fiber amplifier using a backward-injection light. *Opt Eng*, 2005, 44(2): 029701
- [2] Brunet F, Taillon Y, Galarneau P, et al. Practical design of double-clad ytterbium-doped fiber amplifiers using giles parameters. *IEEE J Quantum Electron*, 2004, 40(9): 1294
- [3] Park J, Ahn S J, Lee W J, et al. Widely tunable S/S + band thulium-doped fiber laser locked to 50-GHz ITU-T grid. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2004, 16(2): 404
- [4] Wessels P, Fallnich C. Polarization dependent gain in saturated ytterbium and neodymium double clad fiber amplifiers. *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 2003
- [5] Gupta S, Qian L. A low-cost technique for broadband gain and noise figure characterization of optical amplifiers using a broadband source and a filter. *Optical Fiber Technology*, 2005, 11(3): 299
- [6] Du H, Chen C, Krishnan R, et al. Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals. *Nano Lett*, 2002, 2: 1321
- [7] Cheng Cheng, Zhang Hang. A semiconductor nanocrystal PbSe quantum dot fiber amplifier. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55: 4139 (in Chinese) [程成, 张航. 半导体纳米晶体 PbSe 量子点光纤放大器. *物理学报*, 2006, 55: 4139]
- [8] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem Mater*, 2003, 15: 2854

Absorption Spectra of Nanocrystal PbSe and Doped Processes in Fibers*

Cheng Cheng¹, Wang Xiaoyan^{1,†}, and Lü Deyi²

(1 College of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

(2 College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The near-IR absorption spectra of PbSe nanocrystal (quantum dot) with 5.5nm diameter are measured. The peak of absorption cross section of the PbSe quantum dot is determined by the quantum-dot concentration, diameter and Beer-Lambert law. The doped technics making the quantum-dot fiber in a laboratory are presented by a vacuum method, an injection method and an infiltration method available. Silicic acid sol used as a dopant in the fiber core is obtained. Such silicic acid sol possesses a refractive index near the general fiber claddings.

Key words: quantum dot; quantum dot fiber; absorption cross-section; silicic acid sol

EEACC: 2520D

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0107-04

* Project supported by the Special Fund for Authors of Excellent PhD Dissertation (No.200433)

† Corresponding author. Email: daisywxy_1981@yahoo.com.cn

Received 12 December 2006