

IV-VI族量子点在玻璃中的可控生长及其光学性能研究进展

韩建军, 张继承, 刘晗伊, 刘英睿, 张占蒙, 王 静, 刘 超, 阮 健, 李路瑶

(武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 由于量子限域效应, 量子点掺杂玻璃在宽波长范围内可产生可调谐的吸收和光致发光, 其近年来得到了广泛的研究。硫族铅系半导体具有窄带隙和较大的波尔半径, 在大尺寸范围内具有强的量子限域效应, 因此, 由硫铅系化合物制成的量子点在光电子领域具有广泛的应用。量子点掺杂玻璃具有良好的化学和热稳定性, 为制作全固态小型光电器件提供了可能。为了获得理想的光学性能, 各国学者在调控量子点的带隙和提高量子点荧光效率方面做了大量研究。本文综述了玻璃中 PbS 和 PbSe 量子点光学性质调控方法的研究进展, 总结了 IV-VI 量子点掺杂玻璃的应用研究存在的问题和未来的研究方向。

关键词: 硫铅族量子点; 生长机理; 玻璃基质; 光致发光

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1046-08

网络出版时间: 2022-03-21



Controllable Growth of Lead Chalcogenide Quantum Dots in Glasses and Their Optical Properties

HAN Jianjun, ZHANG Jicheng, LIU Hanyi, LIU Yingrui, ZHANG Zhanmeng, WANG Jing, LIU Chao, RUAN Jian, LI Luyao

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Glasses doped with quantum dots (QDs) are intensively investigated in recent years due to the tunable absorption and photoluminescence in a wide wavelength range induced by the quantum confinement effects. Since lead chalcogenide semiconductors have narrow energy bandgaps and large Bohr radius, the QDs made of lead chalcogenide compounds have widespread technological applications in optoelectronics. The QD-doped glasses with good chemical and thermal stability offer a possibility to make the all-solid and compact devices. To achieve the desirable optical properties, recent efforts are devoted to tune the bandgap of QDs and improve the quantum efficiency. This review summarized recent research progress on the tuning methods of optical properties of PbS and PbSe QDs in glasses. In addition, the problems and future research directions of IV-VI QDs-doped glasses for applications were also emphasized.

Keywords: lead chalcogenide quantum dots; growth mechanism; glassy matrix; photoluminescence

量子点是一种准零维的半导体纳米晶体。由于量子点的尺寸接近或小于相应半导体体相材料的激子波尔半径, 其电子、空穴和激子等载流子的运动在 3 个方向上都受到势垒的强量子封闭性限制。电子能级由准连续变为类原子的分立的能级结构, 使得量子点具有量子尺寸效应、量子限域效应、表面效应及宏观量子隧道效应等低维物性, 同时展现出

许多不同于体相材料的光学、电学及磁学性能, 在医药、环境、能源以及信息科学等领域都有着广泛的应用前景^[1-5]。量子点的能带宽度决定了其光电性能。由于量子限域效应, 随着量子点的粒径变大, 量子点的带隙宽度变小, 吸收和发射光的能量变小, 其吸收光谱和荧光光谱出现红移现象。通过调节量子点的能带宽度, 从而调节发光中心波长位置, 是

收稿日期: 2021-12-02。 修订日期: 2021-12-27。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072278); 国家自然科学基金青年项目(51602235); 中央高校基础研究经费项目(WUT: 2021ZVA124)。

第一作者: 韩建军(1970—), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2021-12-02. Revised date: 2021-12-27.

First author: HAN Jianjun (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hanjj@whut.edu.cn

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., associate Professor.

E-mail: wangj@whut.edu.cn

获得各种不同波长光源的有效途径之一。

IV-VI 族半导体材料具有窄带隙和较大的激子玻尔半径(如 PbS: 0.41 eV, 18 nm; PbSe: 0.28 eV, 46 nm), 因此, IV-VI 族量子点有效禁带宽度可调节范围较大, 是一种具有潜力实现近红外至中红外波段可调吸收和辐射的半导体材料, 在近红外光源、生物标记、太阳能电池、光纤激光器和放大器等方面均有广阔应用前景^[6-8]。通过化学法合成的量子点虽然可以进行表面修饰获得较高的荧光效率, 但是量子点具有易团聚、不耐高温、易被氧化等缺点。玻璃具有出色的化学稳定性和热稳定性, 既可以隔绝量子点与水、氧气等环境接触, 又具有光透过性, 是量子点非常好的基质材料。PbS、PbSe 量子点掺杂玻璃材料的研究已有 20 余年的历史, 美国、俄罗斯、韩国、巴西等国家以及国内武汉理工大学、华南理工大学、浙江工业大学等科研单位都开展了相关的基础研究, 在玻璃体系及制备方法、量子点尺寸调控、荧光特性调控及近红外量子点光纤拉制等方面都取得了较大的进展。

1 量子点在玻璃中的生长控制方法

1.1 量子点在玻璃中的制备方法

玻璃作为生长量子点的基体具有良好的稳定性、高的机械强度和优良的光学透过性, 目前, 在玻璃中制备量子点的主要方法为熔融-热处理法。熔融-热处理法制备量子点玻璃一般分为 2 步, 首先通过熔融法制备玻璃, 按照组分称取先驱体成分和玻璃原料, 混合均匀后, 在高温炉中保温适当时间, 再迅速将玻璃液倒入模具中成形, 并退火消除内应力。然后将上述得到的玻璃在玻璃转变点附近热处理一定时间, 玻璃中的先驱体离子发生移动、扩散和反应形成量子点。通过调节热处理的温度和时间即可达到调节量子点的尺寸和带隙的效果。此外, 还可以通过激光诱导含有先驱体离子的玻璃析出量子点。首先, 用激光照射玻璃形成缺陷种子, 然后对玻璃进行热处理, 在缺陷处析出量子点^[9]。但该制备方法生产效率低, 在未辐照区域不受控制的析出量子点。为解决这一问题, 部分学者也提出了边辐照边热处理的制备方法, 但该方法对设备的要求较高。近几年, 华南理工大学、武汉理工大学等课题组利用飞秒激光照射诱导先驱体玻璃析出量子点。与热处理后玻璃整体析出量子点不同, 采用激光诱导的方法可以使量子点在玻璃特定区域选择性析出, 实现对玻璃光学性能的微区精密加工。总体

而言, 熔融-热处理法仍然是在玻璃中制备量子点最简单可行的方法。

1.2 量子点在玻璃中的生长机理

玻璃基体中量子点的析晶机理, 一般认为是由扩散控制的过饱和固溶体的相分解过程, 当热处理温度选择在玻璃化转变温度以上时, 玻璃中的 Pb^{2+} 、 S^{2-} 和 Se^{2-} 通过相分解、形核和长大形成 PbSe、PbS 晶体, 在热处理后期还存在 Ostwald 熟化阶段, 此时表面张力起主要作用, 生长动力以小尺寸量子点向大尺寸量子点扩散为特征。

通过改变热处理制度, 可以方便的调控玻璃中量子点尺寸及分布。一般来说, 量子点尺寸会随着热处理温度的升高或者热处理时间的延长而增大。但由于量子点先驱物通常在玻璃中的溶解度很低, 且会随着玻璃的高温制备而大量挥发、氧化, 使得量子点在母体玻璃中难以长大。现阶段人们对于量子点在玻璃中的生长动力学研究较为简单, 一般沿用胶体化学中的模型, 认为在量子点生长的初期是一个扩散控制的过程, 运用 Lifshitz-Slezov model 理解, 量子点的尺寸随着热处理时间(t)的延长, 存在以下关系 $R(t) \sim t^{1/2}$; 在随后的“熟化”过程中, 量子点的尺寸与热处理时间之间关系变为 $R(t) \sim t^{1/3}$ ^[10]。然而近年来研究表明, IV-VI 族量子点在玻璃中的生长指数远小于 1/3, 如 Joshi 等^[11]研究指出 PbS 量子点在硼硅酸盐玻璃中的生长指数在 0.15~0.20 之间。武汉理工大学 Wang 等^[12]研究 PbSe 量子点在硅酸盐玻璃中的生长动力学时, 也得到了类似的结论。图 1 中描述了 PbSe 量子点分别在 500 °C、520 °C 和 540 °C 随保温时间延长尺寸的变化情况,

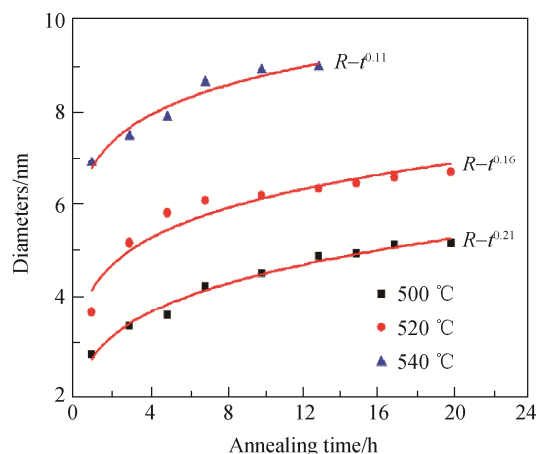


图 1 PbSe 量子点尺寸在 500、520 °C 和 540 °C 热处理温度下随保温时间的变化趋势^[12]

Fig. 1 Changed in diameters of PbSe QDs with varied durations in silicate glass heat-treated at 500, 520 °C and 540 °C^[12]

生长指数为 0.11~0.21。随着热处理温度的升高,量子点的生长指数减小,这是由于高热处理温度使得量子点先驱离子在生长的初始阶段($t < 1$ h)已大量消耗,玻璃中残余的半导体离子浓度降低使得 PbSe 生长速率下降,生长指数减小。同时,较高的热处理温度有利于制备更大尺寸的 PbSe 量子点,实现近中红外发光,在 500 °C 保温 20 h 时, PbSe 量子点的尺寸为 5.2 nm,进一步延长保温时间, PbSe 量子点并不会进一步长大;而在 540 °C 热处理保温 13 h 时,量子点尺寸即达到最大 9.0 nm。

目前,各国学者已在硅酸盐、硼硅酸盐、锗硅酸盐、磷酸盐等玻璃体系中制备了 PbSe、PbS 量子点。量子点生长过程与玻璃中半导体离子的浓度、扩散能力等密切相关,量子点生长理论的不完备以及玻璃高温熔制的工艺特点,导致仅通过控制热处理制度调控量子点尺寸来改变能带宽度、获得所需要的性能具有很大的局限性。目前,已通过多种方式来控制玻璃中 IV-VI 量子点的生长甚至改变量子点的结构来进行光学性能调控,如调整玻璃基体的组成、调整量子点先驱物浓度、掺杂稀土离子或过渡金属离子、控制形成核-壳结构等。

1.3 玻璃体系对量子点生长的影响

1994 年, Borrelli 等^[13]就在硅酸盐玻璃体系中使用 PbO、S 粉和 Se 粉为前驱体制备出了 PbS 量子点玻璃,并探究了不同热处理温度对 PbS 量子点尺寸生长的影响,在其吸收光谱中观察到了明显的量子限域效应。1997 年, Lipovskii 等^[14]在磷酸盐玻璃体系中制备出了尺寸 2~15 nm 的 PbSe 量子点,由于玻璃体系不同,磷酸盐玻璃熔制温度比硅酸盐玻璃体系低了将近 400 °C。玻璃具有较低的熔制温度可减少硫族元素在熔化过程中的挥发,从而有利于在玻璃中获得更高浓度、大尺寸的量子点,但是,一般低熔点的玻璃具有较差的热、化学稳定性。武汉理工大学 Wang J 等^[15]在硅酸盐玻璃中采用同为强网络形成体的 GeO₂ 代替 SiO₂ 作为玻璃形成体, (50 - x) SiO₂-xGeO₂-25Na₂O-8.2ZnO-10BaO-5Al₂O₃-1.2ZnSe-0.6PbO, (x=0, 10%, 20%, 30%, 40%, 摩尔分数), 研究表明随着 GeO₂ 取代量的增加,玻璃经 470 °C/10 h 热处理后,其吸收光谱由 801 nm 红移至 2 593 nm, 荧光光谱峰由 1 122 nm 红移至 2 615 nm, PbSe 量子点的尺寸由 2.48 nm 增加至 12.54 nm, 实现了 PbSe 量子点玻璃的中红外荧光。GeO₂ 的引入增加了玻璃的摩尔体积,同时使玻璃在相同热处理温度下的黏度降低,增强了半导体先驱

离子的扩散能力,促进了 PbSe 量子点的长大。Belay 等^[16]通过提高硅酸盐玻璃中 B₂O₃ 的含量由 0 至 20%, 并保持玻璃中 PbSe 先驱物含量不变,发现经 460 °C/10 h 热处理后, PbSe 量子点平均尺寸由 3.70 nm 增大至 7.32 nm, 并通过测试玻璃在转变温度附近的黏-温曲线,计算出 Pb² 在 460 °C 的扩散系数由 $1.68 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 提高至 $2.47 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.4 先驱物的浓度对量子点生长的影响

量子点先驱物的组成及浓度对于玻璃中量子点的析晶行为及光学性能都会产生较大的影响。Abelson 等^[17-19]在硅酸盐玻璃基质中分别采用 PbO-ZnSe 和 PbSe 作为 PbSe 量子点的前驱物,发现用 PbO-ZnSe 做为前驱物析出的量子点分布更加均匀。Liu 等^[20]在硅酸盐玻璃中研究了先驱物 Pb²⁺/Se²⁻ 的浓度对 Sr²⁺ 掺杂的 PbSe 量子点的析出和生长的影响。分别用 1.2ZnSe-0.2PbO(S1)、1.4ZnSe-0.2PbO(S2)、1.6ZnSe-0.2PbO(S3)和 1.2ZnSe-0.6PbO(S3)做为量子点的前驱体,含不同比例先驱物玻璃经热处理后的吸收光谱表明, PbO 浓度增加时,量子点玻璃吸收系数不断增加,量子点密度增大,但其荧光峰位没有明显移动,对 PbSe 量子点长大影响较小。当 PbO 含量不变时,随着 Se 含量的增加,吸收峰逐渐红移,量子点尺寸增大,过量 Se 可以促进量子点的生长。Dong 等^[21]分别采用 4ZnO-1.5PbS、4ZnO-1PbS 和 2ZnS-1PbO 做为 PbS 量子点的前驱体,发现 ZnS 可以抑制的挥发,从而有利于 PbS 量子点在玻璃基质中的析出。

1.5 玻璃分相相对量子点生长的影响

一般来说,通过热处理使量子点从玻璃中析出时,玻璃作为基质材料不参与析晶,保证玻璃的光学均匀性有利于减少量子点荧光的散射损失。武汉理工大学 Shao 等^[10]在热处理 50SiO₂-25Li₂O-8.2ZnO-10BaO-5Al₂O₃-0.6PbO-1.2ZnSe 时,发现 PbSe 量子点和玻璃基质都参与了析晶过程,基础玻璃析晶影响了 PbSe 量子点的生长和分布。玻璃经 540 °C/10 h 热处理后的 TEM 照片及其元素分布图表明玻璃经热处理后产生不规则球形液滴分相,分相诱导了玻璃基质析晶,同时使析出的 PbSe 量子点在玻璃基质内部产生选择性分布,主要分布在玻璃基质中的富 Ba 区以及富 Ba 区与富 Zn 区的相界面上。值得注意的是,玻璃分相并没有使得量子点玻璃荧光效率下降,反而比前期研究的钠铝硅玻璃掺杂 PbSe 量子点的荧光效率有了很大的提高,达到了 37.8%。Yin 等^[22]在氟氧化物微晶玻

璃中制备了 PbSe 量子点, 研究发现, 在玻璃基质中同时析出了 BaF₂ 晶体和 PbSe 量子点, 并且由于玻璃分相的影响, 出现了 2 种尺寸的量子点, 产生了双峰吸收。

2 IV-VI 族量子点组成及结构调控对其光学性能的影响

量子点的能带宽度除了与其尺寸相关外, 还与量子点的结构、形貌以及半导体的组成有关。化学合成法已通过制备合金量子点、核-壳结构量子点以及掺杂量子点的方式来调节量子点能带宽度, 实现半导体材料不能直接实现的发光波段, 同时通过有机、无机钝化, 很好地解决了量子点表面缺陷带来的荧光效率低的问题^[23]。化学合成法的经验为玻璃中量子点的能带调控及荧光增强提供了很好的借鉴, 目前, 已有多家研究机构开展了关于玻璃中量子点组成、结构调控及荧光性能的研究。

2.1 稀土离子掺杂 PbS/Se 量子点

Park 等^[24-26]尝试将多种稀土离子(Ho³⁺, Er³⁺, La³⁺, Nd³⁺)引入含有 PbS 量子点先驱物的硅酸盐玻璃中, 经热处理后 PbS 量子点析出, 研究发现随着稀土离子含量的增加, PbS 量子点吸收光谱和荧光光谱发生蓝移, 量子点尺寸变小。他们认为由于稀土离子具有高场强, 在玻璃中形成了 RE—O 团簇, 局部不均匀区域为 PbS 量子点的析出提供了成核位点。同时该团队报道了 Nd³⁺对 PbS 量子点在玻璃形成过程中所起的作用, 通过 EXAFS 分析发现 Nd³⁺在 PbS 量子点析出前后均只与 O²⁻连接, 后续研究中使用三维原子探针进一步证明了 Nd³⁺形成了 Nd-O 团簇并集中于分布于 PbS 量子点内部。该课题组的研究认为稀土离子的引入主要起到了类似晶核剂的作用, 有助于精细的调控量子点尺寸, 但针对稀土离子对量子点荧光性能的影响没有深入研究。

Wang 等^[27]用 Tm³⁺掺杂 PbS 量子点玻璃, 热处理温度从 490 °C 增加到 530 °C, 量子点的直径从 1.7 nm 逐渐增加到 5.1 nm, 由于 Tm³⁺和 PbS 的重叠发射, 在 808 nm 激光二极管的激发下, 实现了覆盖 1 400—2 600 nm 的超宽带发射。通过监测 1 810 nm 处的寿命衰减曲线, 可以看出 Tm³⁺: ³F₄ 能级的寿命没有显著降低(474~494 μs), 并且随着热处理温度的增加保持单一的指数衰减, 认为从 Tm³⁺到 PbS 量子

点没有明显的能量转移过程。并推断近红外和中红外波段的超宽带发光仅仅是由 Tm³⁺和 PbS 的重叠发射引起的。

2.2 其它离子掺杂

过渡金属 Mn²⁺可以通过 *sp-d* 交换作用来调控 PbSe 量子点的带隙, 半导体的阳离子被 Mn²⁺随机取代, 然后阳离子的 *sp* 杂化轨道上的电子与 Mn²⁺的 3*d* 轨道上的电子之间发生交换, 增大化合物的带隙, 使得量子点的光学性能发生改变。在吸收光谱和荧光光谱上表现为吸收峰和荧光峰发生蓝移。光学性能的改变取决于析出的纳米晶尺寸, 以及进入纳米晶的过渡金属离子含量。Lourenco 等^[28]在硼硅酸盐玻璃中制备的 Pb_{1-x}Mn_xSe 三元合金量子点, 研究发现当热处理时间较短时, 与纯的 PbSe 量子点相比, Pb_{1-x}Mn_xSe 三元合金量子点的峰位发生红移, 当热处理时间较长时发生蓝移。在 Pb_{1-x}Mn_xSe 量子点 *T*=10 K 的荧光光谱中发现, 当热处理时间从 3 h 较小幅度增加到 4 h 时, 玻璃基质中出现 4 种不同尺寸及分布的量子点族群, 从而影响荧光峰的位置; 而对于纯的 PbSe 量子点, 当热处理时间增加到 9 h 时, 才通过高斯分峰拟合出来自 4 种尺寸及分布的量子点族群的荧光峰, Mn²⁺的掺入改变了 PbSe 量子点在玻璃基质中的成核析晶行为。同时研究了 Pb_{1-x}Mn_xSe 量子点荧光光谱随温度和激发强度的变化关系, 发现其荧光强度随着温度的升高而增加, 这一点在纯的 PbSe 量子点中并未观察到。

Rastrello 等^[29]在硼硅酸盐玻璃中制备了 Pb_{1-x}Mn_xS 三元合金量子点, 通过低温荧光也发现玻璃中形成了多种不同尺寸和分布的 Pb_{1-x}Mn_xS 三元合金量子点族, 并且通过顺磁光谱证明 Mn²⁺更多的存在于 PbS 量子点的表面。同时, 在 20 K 温度下 Pb_{1-x}Mn_xS 量子点玻璃的荧光光谱发现, 玻璃中存在 5 种不同尺寸及分布的 Pb_{1-x}Mn_xS 三元合金量子点, 由于电子波函数的重叠, 不同尺寸的 Pb_{1-x}Mn_xS 量子点群之间可产生能量转移。

碱土金属的硫系化合物与 PbS/Se 有着相同的立方晶系 *Fm* $\bar{3}$ *m* 结构, 且晶格常数匹配, 化合物之间有着很好的相溶性。同时, 碱土金属离子的掺杂会使 PbS/Se 的能带宽度随着碱土化合物含量增加而急剧增大, 少量掺杂即可大范围的改变量子点的能带宽度。Fang^[30]、Beard^[31]和 Spanger^[32]等曾报道过关于 Pb_{1-x}Sr_xSe 的薄膜或量子阱结构, 研究者采用分子束外延法在 BaF(111)晶面上生长出了具有不同化学组成的 Pb_{1-x}Mn_xS 三元合金的薄膜或量子线

结构,并指出 Sr^{2+} 进入 PbSe 晶体后能够增大该半导体的带隙,调控其发光波段,且 Sr^{2+} 的含量与带隙的增加呈线性增加关系。Liu C^[33]等在 PbSe 量子点玻璃中加入不同含量的 SrO ,相较于不含 SrO 的玻璃,其吸收及荧光光谱均大幅度蓝移($\sim 500\text{ nm}$),而 TEM 结果表明两种玻璃中析出的量子点尺寸接近,说明光谱蓝移的原因是 Sr^{2+} 进入到 PbSe 量子点晶格中增加了其带隙。Zhang 等^[34]进一步研究了 Sr^{2+} 掺杂的 PbSe 量子点的光学特性,采用 $1\ 319\text{ nm}$ 和 $1\ 532\text{ nm}$ 波长激光以及 $50\sim 1\ 000\text{ mW}$ 激光强度激发 PbSe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ 量子点,实现了量子点的缺陷态发光。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ 量子点在这 2 种波长激光和高激发强度下的缺陷态均没有出现光致暗化现象,而 PbSe 量子点在 $700\sim 800\text{ mW}$ 激光强度下出现了光致暗化现象,说明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ 量子点有更强的抗光致暗化能力。采用 $1\ 532\text{ nm}$ 波长激光去激发不同尺寸的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ 量子点,实现了具有尺寸依赖性的反 Stokes 荧光,并发现该反 Stokes 荧光的积分强度随激发强度呈线性关系,说明此反 Stokes 荧光属于声子参与的单光子过程。

Sn^{2+} 掺杂对铅硫族半导体能带的宽度影响较为特殊,少量引入可以使能带宽度减小。Zhang^[35]等在硅酸盐玻璃中制备了 $\text{PbSn}_x\text{Se}_{1-x}$ 三元合金量子点,通过 Sn^{2+} 掺杂实现了 $2\ 650\text{ nm}$ 的中红外光致发光,少量的 Sn^{2+} 进入了量子点晶格,减小了量子点带隙。

2.3 核-壳结构及表面缺陷钝化

Xiao 等^[36]在硅酸盐玻璃中析出 PbS 量子点,并发现 PbS 可以做为成核剂而促进 $\text{Na}_2\text{SrSi}_2\text{O}_6$ 纳米晶的析出,而纳米晶的形成抑制了 PbS 量子点的长大。二者在玻璃基质中形成核壳结构,作为壳的 $\text{Na}_2\text{SrSi}_2\text{O}_6$ 可以钝化 PbS 量子点,提高其稳定性,但遗憾的是并未观察到所形成的核壳结构对量子点的发光效率有所提高。

尹巧云^[37]通过在玻璃基质中引入 Cl 元素,来实现对 PbS 量子点表面的钝化。她们分别引入了 2%、3%、4% (Cl_1 、 Cl_2 、 Cl_3) 的 CaCl_2 ,通过热处理,在 3 组不同 Cl^- 含量的玻璃中均能析出 PbS 量子点,荧光范围在 $1\ 000\sim 2\ 100\text{ nm}$ 之间连续可调。经过分析发现, Cl^- 能在 PbS 表面富集,钝化由量子点表面由于 Pb 的悬挂键而导致的缺陷,减少表面能级对载流子的俘获,降低非辐射弛豫概率。从而使量子效率得到大幅提升。经过 Cl^- 钝化后的 PbS 量子点的量子效率最大可达 49.3%。

对于胶体硫化物量子点,表面缺陷对量子点的荧光性能有很大的影响,通常采用过量的前驱体来钝化量子点表面的缺陷。对于胶体 PbS 量子点,其荧光强度随着 S/Pb 值的增大而增大,而当 S/Pb 值为 0.3 时,荧光强度达到最大。这种 PbS 量子点荧光强度对前驱体比例的依赖性与 Pb^{2+} 在量子点的表面浓度密切相关^[38]。武汉理工大学刘超课题组通过利用玻璃中过量的硫元素对量子点表面的缺陷进行有效钝化。调节 PbS 量子点前驱体 ZnS 和 PbO 的比例,在 S/Pb 值分别为 42.0(G_1)、9.4(G_2)和 2.1(G_3) 的 3 组玻璃基质中,通过热处理实现了不同尺寸的 PbS 量子点的析晶,其荧光波长从 $\sim 984\text{ nm}$ 到 $\sim 2\ 043\text{ nm}$ 连续可调,覆盖了整个近红外波段。 PbS 量子点的量子效率随着 S/Pb 值的增大而明显提升,在硫铅比最高的玻璃基质中,最高达 46.9%。利用 PbS 量子点掺杂玻璃材料制备的近红外 LED,其在 $\sim 1\ 380\text{ nm}$ 的外量子效率达到 4.47%^[37]。

3 量子点玻璃纤维的制备及应用

由于量子限域效应,量子点的发光峰可在较宽的波长范围内调控,随着量子点玻璃制备工艺的成熟,结合量子点的光学特性以及玻璃材料的工艺特性,人们尝试将量子点玻璃材料拉制成光纤,实现其光学应用。近几年,量子点掺杂玻璃作为实现可调谐光纤激光的理想材料而被广泛研究。

3.1 量子点玻璃纤维的制备

Liu 等^[39]采用传统的光纤拉制技术直接在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 控制 PbS 量子点掺杂玻璃光纤。拉丝温度由玻璃的软化温度决定,而量子点掺杂玻璃的软化温度远远大于量子点的析出温度,因此在拉丝过程中,量子点会在玻璃中析出并长大,玻璃丝由透明变为黑色。这种量子点掺杂玻璃光纤中存在少量 $4\sim 6\text{ nm}$ 的 PbS 量子点,但是大部分都是不能发光的 $30\sim 60\text{ nm}$ 的 PbS 晶体。因此用传统光纤拉制技术很难制备出发光强的量子点掺杂玻璃光纤。

程成^[40]采用高温熔融直接拉丝法制备了 PbSe 量子点光纤。该工艺的关键在于拉丝时纤芯处于熔融状态,快速拉丝过程中光纤会迅速冷却成固体,使得量子点来不及析晶,这样就能避免拉制时量子点的不可控析晶。以 PbO-Se 作为量子点的前驱体,制备得到的光纤中量子点的尺寸为 $4.2\sim 5.5\text{ nm}$ 。然而,高温熔融直接拉丝法采用手工拉丝,可重复性相对较差,不适合大规模生产。

为克服上述问题,Huang 等^[41]采用 melt-in-tube

法制备了 PbS 量子点掺杂玻璃光纤。采用的包层玻璃的软化温度大于 1 800 °C, 纤芯玻璃的软化温度低于 1 400 °C。控制拉制温度使纤芯玻璃处于熔融状态, 包层玻璃处于软化状态, 以此来避免量子点在拉制过程中提前析出。在 808 nm 激光激发下, 掺 PbS 量子点的玻璃纤维获得了宽频带近红外光谱。但由于纤芯玻璃的熔化温度与拉制温度存在较大差异, 导致在拉制过程中硫元素发生迁移和挥发。通过改进纤芯玻璃组分, 抑制了 PbS 在拉制过程中的挥发, 并尝试优化纤芯玻璃和包层玻璃的热膨胀系数, 使二者更为匹配。改进后制备的光纤工作波段位于 1 000~1 700 nm, FWHM 为 297~316 nm^[42], 且玻璃光纤无明显的元素扩散和量子点挥发, 传输损耗降低了 50%, 提高了其在可协调激光器上的应用潜力。

3.2 光纤放大器

近年来, 量子点掺杂玻璃在近红外波段光放大等方面的应用也备受关注。Tamulaitis 等^[43]报道了 PbS 量子点掺杂玻璃的非线性吸收特性并探讨了其在锁模激光可饱和吸收器中的应用。Wundke 等^[44]报道了在室温下, PbS 量子点掺杂玻璃在 1.3 μm 的光学增益现象, 并通过调整泵浦波长, 从而控制增益波长在 1 317~1 352 nm 变化。华南理工大学董国平等^[20]通过热处理的方法制备出尺寸分布较窄的 PbS 量子点掺杂硅酸盐玻璃, 通过改变玻璃组分和制备条件控制 PbS 量子点在 1 100~2 200 nm 范围内的红外发光, 并报道了其在光通信窗口范围中 1.55 μm 和 1.33 μm 处的光放大。但现在报道的量子点掺杂玻璃的光学增益值远小于化学合成法制备的量子点掺杂材料, 这是因为玻璃中量子点较化学法合成的量子点表面缺陷多, 荧光效率低。

4 结束语

玻璃为量子点提供了稳定的基质环境, 但玻璃中大量的极性较大的离子使量子点与其界面产生较多缺陷, 减弱了量子点的荧光效率, 因此, 玻璃复杂的三维网络结构对量子点的析晶行为、光学性能有重要影响。IV-VI 族量子点掺杂玻璃能够实现近-中红外波段的可调荧光, 在近-中红外波段连续光源、光纤放大器及激光器等方面具有重要的应用前景, 实现其应用的关键在于量子点生长的可控及荧光效率的提高。近年来, IV-VI 族量子点掺杂玻璃在理论研究和实际应用上都取得了巨大的进展。针对控制玻璃中 PbS/Se 量子点的

尺寸实现所需的发光波段, 目前采用的方法有: 调控热处理温度和时间, 基质玻璃组成、诱导玻璃分相、引入高场强稀土离子作为晶核剂等。量子点生长理论目前尚不完备, 仅通过调控量子点尺寸来改变能带宽度、获得所需要的性能具有很大的局限性。通过改变 PbS/Se 半导体化合物组成来控制量子点禁带宽度, 调谐发光性能也是一种非常有效的方法。通过离子掺杂可获得二元量子点所不具备的发光性能, 但目前对于如何提高量子点的荧光效率的研究较少。这主要是由于玻璃网络结构对量子点的阻碍作用很难修饰其表面缺陷。前期研究已证明引入掺杂离子控制量子点组成、核壳结构包覆可有效减少玻璃中量子点表面缺陷, 提高其发光效率, 但仍然与化学法制备的量子点在效率上有较大差距。铅硫族量子点玻璃在光纤制备、近中红外光源方面的研究也正处于初步探索阶段。

参考文献:

- [1] ZHANG B, SHEN L, ZHENG L, et al. Solution-processed bulk heterojunction broadband photodetectors based on perovskites incorporated with PbSe quantum dots[J]. *Organ Electron*, 2022, 101: 106410.
- [2] CHENG C, WANG F, CHENG X. PbSe quantum-dot-doped broadband fiber amplifier based on sodium-aluminum-borosilicate-silicate glass[J]. *Opt Laser Technol*, 2020, 122: 105812.
- [3] SONG J, FENG W, REN Y, et al. Columnar Te-doped-PbSe thin films on glass for infrared photoelectric detection[J]. *Vacuum*, 2018, 155: 1-6.
- [4] NAG O K, MUROSKI M E, FIELD L D, et al. *In situ* self-assembly of quantum dots at the plasma membrane mediates energy transfer-based activation of channelrhodopsin[J]. *Part Part Syst Charact*, 2021, 38(7): 2170014.
- [5] NAGAOKA Y, TAN R, LI R, et al. Superstructures generated from truncated tetrahedral quantum dots[J]. *Nature*, 2018, 561(7723): 378-382.
- [6] CHENG C, HU N, CHENG X. Experimental realization of a PbSe quantum dot doped fiber amplifier with ultra-bandwidth characteristic [J]. *Opt Commun*, 2017, 382: 470-476.
- [7] MALYAREVICH A M, YUMASHEV K V, LIPOVSKII A A. Semiconductor-doped glass saturable absorbers for near-infrared solid-state lasers[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(8): 4.
- [8] CHOI J J, LIM Y F, SANTIAGO-BERRIOS M B, et al. PbSe nanocrystal excitonic solar cells[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(11): 3749-3755.
- [9] VETCHINNIKOV M P, LIPATIEV A S, YU S G, et al. Direct

- femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass[J]. *Opt Lett*, 2018, 43(11): 2519–2522.
- [10] SHAO X, WANG J, HAN J, et al. Growth kinetics and optical properties of PbSe quantum dots in dual-phase lithium-aluminum-silicate glass ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4122–4128.
- [11] JOSHI S, SEN S, OCAMPO P C. Nucleation and growth kinetics of PbS quantum dots in oxide glass: Spectroscopic and microscopic studies in the dilute range[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(11): 4105–4110.
- [12] WANG J, ZHANG W, LIU C, et al. Growth of lead selenide quantum dots in silicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 475: 44–47.
- [13] BORRELLI N F, SMITH D W. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 180(1): 25–31.
- [14] LIPOVSKII A, KOLOBKOVA E, PETRIKOV V, et al. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(23): 3406–3408.
- [15] WANG J, ZHANG JH, LIU C, et al. Germanosilicate glasses containing PbSe quantum dots for mid-infrared luminescence[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 431: 79–82.
- [16] BELAY, BREHANE, TESFAMARIAM, et al. Enhancement of PbSe QDs formation with B₂O₃ content in borosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 480: 107–110.
- [17] ABELSON A, QIAN C, SALK T, et al. Collective topo-epitaxy in the self-assembly of a 3D quantum dot superlattice[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(1): 49–55.
- [18] DÍAZ-GONZÁLEZ M, ESCOSURA-MUIZ A, FERNANDEZ-ARGÜELLES M, et al. Quantum dot bioconjugates for diagnostic applications[J]. *Topics Curr Chem*, 2020, 378: 133–176.
- [19] MOON H, LEE C, LEE W, et al. Stability of quantum dots, quantum dot films, and quantum dot light-emitting diodes for display applications[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(34): 1804294.
- [20] LIU Y, LI X, SU Y, et al. Role of precursor concentrations on the formation of ternary Pb1–Sr Se QDs in silicate glasses[J]. *Mater Sci Eng: B*, 2021, 266: 115066.
- [21] DONG G, WU B, ZHANG F, et al. Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 μm and 1.33 μm of PbS quantum dots in glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(38): 9335–9339.
- [22] YIN Q, ZHANG J, LIU C, et al. Dual-band photoluminescence of lead selenide quantum dots doped oxyfluoride glass-ceramics containing BaF₂ nanocrystals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 385: 136–141.
- [23] PENG X, SCHLAMP M C, KADAVANICH A V. 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.
- [24] PARK W J, KIM M G, KIM J E, et al. Role of Nd³⁺ ions on the nucleation and growth of PbS quantum dots (QDs) in silicate glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(7): 2879–2884.
- [25] KIM M A, KWON Y K, LIU C, et al. Lead sulfide quantum dots in glasses containing rare-earth ions[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 383: 173–175.
- [26] PARK W J, JU E K, LEE H J, et al. Atom probe tomographic imaging of PbS quantum dot formation on neodymium clusters in silicate glasses[J]. *Scient Rep*, 2019, 9(1): 1–7.
- [27] WANG W, XIAO Y, ZHOU B, et al. Quantum-dots-precipitated rare-earth-doped glass for ultra-broadband mid-infrared emissions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 1560–1565.
- [28] LOURENCO S A, DANTAS N O, SILVA R S. Growth kinetic on the optical properties of the Pb_{1-x}Mn_xSe nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn²⁺ concentration[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(31): 11040–11047.
- [29] RASTRELLO L R, GUIMARES E V, SILVA M, et al. Effect of thermal annealing and sp-d exchange interaction in the optical properties of Mn²⁺-doped PbS nanocrystals embedded in a glass matrix[J]. *J Lumin*, 2020, 222: 117144.
- [30] FANG X M, NAMJOU K, CHAO I, et al. Molecular beam epitaxy of PbSrSe and PbSe/PbSrSe multiple quantum well structures for use in midinfrared light emitting devices[J]. *J Vacuum Sci Technol B*, 2000, 18(3): 1720–1723.
- [31] BEARD M C, KNUTSEN K P, YU P, et al. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(8): 2506–2512.
- [32] SPANGER B, SCHIESSL U, LAMBRECHT A, et al. Near-room-temperature operation of Pb_{1-x}Sr_xSe infrared diode lasers using molecular beam epitaxy growth techniques[J]. *Appl Phys Lett*, 1988, 53(26): 2582–2583.
- [33] WANG J, LIU C, PARK W, et al. Band gap tuning of PbSe quantum dots by SrO addition in silicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 452: 40–44.
- [34] ZHANG W, WANG J, LIU C, et al. Photodarkening and Anti-Stokes Photoluminescence from PbSe and Sr²⁺-doped PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(6): 3368–3377.
- [35] ZHANG J, LIU C, HEO J. Mid-infrared luminescence from Sn-modified PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 431: 93–96.
- [36] XIAO W, XU K, LIU C, et al. Formation of core/shell PbS/Na₂SrSi₂O₆ nanocrystals in glass[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(2): 578–586.
- [37] 尹巧云. 玻璃中IV-VI族量子点近红外高效率, 宽光谱荧光性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- YIN Qiaoyun. Near-infrared high efficiency and broadband photoluminescence from IV-VI quantum dots in glasses (in Chinese, dissatation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [38] HAN N, LIU C, ZHANG J, et al. Infrared photoluminescence from lead sulfide quantum dots in glasses enriched in sulfur[J]. *J Non-Cryst*

- Solids, 2014, 391: 39–42.
- [39] LIU C, HEO J. Lead chalcogenide quantum dot-doped glasses for photonic devices[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2013, 4(3): 163–73.
- [40] 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): 616001.
- CHENG Cheng, XI Ziyang, YAO Jianhua. *Act Photon Sin(in Chinese)*, 2017, 46(6): 616001.
- [41] HUANG X, FANG Z, PENG Z, et al. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers[J]. *Opt Express*, 2017, 25(17): 19691–19700.
- [42] HUANG X, FANG Z, KANG S, et al. Controllable fabrication of novel all solid-state PbS quantum dot-doped glass fibers with tunable broadband near-infrared emission[J]. *J Mater Chem*, 2017, 5(31): 7927–7934.
- [43] TAMULAITIS G, GULBINAS V, KODIS G, et al. Optical nonlinearities of glass doped with PbS nanocrystals[J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(1): 178–182.
- [44] WUNDKE K, AUXIER J, SCHÜLZGEN A, et al. Room-temperature gain at 1.3 μm in PbS-doped glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(20): 3060–3062.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



韩建军, 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 研究员, 博士研究生导师。主要从事特种玻璃材料, 玻璃窑炉模拟、低能耗高效制备等方向的研究。2008 年入选教育部新世纪人才计划, 获得省部级科技奖励 3 项, 其中湖北省自然科学一等奖 1 项。主持国家及其它类项目 40 余项, 主编或参编教材和专著 7 部。



王静, 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 副研究员, 博士研究生导师, 15551 青年拔尖人才。主要从事高性能微晶玻璃材料设计与应用, 半导体纳米晶掺杂光功能玻璃等方向的研究。第一或通讯作者发表 SCI 论文 20 余篇, 包括 *J. Eur. Ceram. Soc.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 等, 主持了国家重点研发计划子课题、国家自然科学基金面上及青年项目等国家级、省部级科研项目。