

多功能高分子修饰 PbS 量子点光纤放大器

陈 磊

(上海大学特种光纤与光接入网重点实验室 上海 200072)

摘要: 创新性地合成了一种新型多功能高分子用于改变 PbS 量子点表面的配体极性。利用高分子末端的羧基与 PbS 量子点之间较强的络合作用,通过配体交换替换 PbS 量子点表面原有的油胺配体。通过这种方法修饰 PbS 量子点步骤简便,而且很好的保持了 PbS 量子点的荧光效率。经过配体交换以后的 PbS 量子点可以转移至极性溶剂中,提高了 PbS 量子点在极性溶剂中稳定性,并利用生长法将配体交换后的 PbS 量子点生长于锥形单模光纤耦合器表面,制成光纤放大器。随后,研究了高分子中氟成分对于信号增益的影响,结果表明随着高分子中氟含量的增加,信号增益越大,证明这种高分子修饰的量子点在光纤放大器方面会有更好的应用前景。

关键词: 配体交换; 光纤放大器; 信号增益

中图分类号: TN253 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 140.3060

Multifunctional copolymer-modified PbS quantum dot optical fiber amplifier

Chen Lei

(The Key Lab of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: We innovatively synthesize multifunctional copolymers to change the surface polarity of PbS quantum dots. The original oleylamine ligands are replaced by carboxyl terminus, as carboxyl-containing ligands have stronger binding affinity towards the PbS quantum dots surface than amine-based ligands. After ligand exchange, PbS quantum dots are transferred from nonpolar solvent to polar solvent. The new method could keep the fluorescence efficiency and stability of PbS quantum dots in polar solvent better. Alcoholic solution of PbS quantum dots are coated on the surface of the tapered single-mode fiber by grow method to make fiber amplifier. Since fluorine-containing polymers can affect the gain characteristics of the optical fiber amplifier, we study the influence of polymers with different fluorine content on the signal gain. The result shows that the signal gain are higher with increasing the fluorine content of the polymer.

Keywords: ligand exchange; optical fiber amplifier; signal gain

1 引言

光放大器^[1]是直接对光信号进行放大,解决了传统的光电转换、电光转换、设备复杂、维护困难和成本高的问题,有效地避开电子瓶颈的约束,使全光网络^[2]成为可能。然而,目前广泛应用的光放大器^[3]已不能满足光纤通信日益发展的需求,迫切需要一种新型光放大器取而代之。

近年来,半导体量子点以其优良的光电特性引起广泛关注,在光放大器^[4]、传感器^[5-6]、激光器^[7]、光开关^[8]及发光二极管^[9]等领域具有潜在应用。尤其针对高速、宽带光纤通信,基于半导体量子点的光纤放大器已表现出诸多优势,包括极大拓展的增益带宽、快速增益响应、高饱和功率、无失真放大、低噪声系数^[10-11]等。

半导体量子点光纤放大器是以量子点为增益介质涂覆在锥形单模光纤耦合器表面的光放大器。此放大器以 980 nm 激光器作为泵浦源和 1 550 nm 半导体发光二极管作为信号源同时注入到光纤耦合器中,利用渐逝场同半导体量子点材料相互作用实现对光信号的直接放大^[12]。

参考 Moreels 等人^[13]制备半导体量子点的方法,我们成功制备出荧光谱中心波长在 1550 nm 处的 PbS 量子点。由于 PbS 量子点是在非极性溶剂合成,为了与石英光纤表面匹配,需要通过高分子修饰将其转移至水溶液中。Sun 等人^[14]证实了通过双嵌段高分子修饰 PbS 量子点,在 1 450~1 650 nm 波长范围内获得了约 6 dB 的增益。双嵌段高分子是通过疏水作用包裹量子点,这种修饰方法没有改善量子点的表面缺陷,进而没有提高光纤放大器的增益

特性。本文设计了一种新型多功能高分子用于修饰 PbS 量子点,这种高分子包含羧基和氟。由于羧基与 PbS 量子点的络合作用强于氨基与量子点的络合作用,该高分子末端的羧基通过配体交换替换 PbS 量子点表面的油胺配体,此新型高分子增强了与 PbS 量子点的结合紧密程度,极大的降低了 PbS 量子点的氧化和腐蚀过程,从而改善了其稳定性和荧光产率,且不会影响其光学特性。

2 实验方法

2.1 多功能高分子制备及其修饰 PbS 量子点

以下是以其中一种高分子为例,不同氟含量共聚高分子合成和修饰 PbS 量子点的步骤相同。

将 4-氟基-4-(乙硫基硫代甲酰硫基)戊酸(26 mg, 0.1 mmol),聚乙二醇甲基丙烯酸酯($M_n=475$)(2.403 g, 5.1 mmol),琥珀酸单[2-[(2-甲基-丙烯酰基)氧]乙基]酯(815.3 mg, 3.5 mmol),2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(255 mg, 1.5 mmol),DMF 350 mg 作内参,溶于 7 ml 二氧六环,首先在冰水浴中鼓泡除氧 30 min,转移至 70 °C 油浴中,温度稳定以后,用微量注射器加入除氧的含 4.86 mg AIBN 的 DMF 溶液,反应 14 h,通过核磁计算出单体的转化率为 100%, $M_n=34\ 590$ 。制备得到合成含 15% 氟共聚高分子。

取上述提纯干燥的高分子 1.517 g 和 142.4 mg AIBN 溶于 30 ml THF,在 64 °C 回流 7 h,在乙醚中沉淀,离心,真空干燥。测试紫外,310 nm 处三硫键吸收峰消失,说明末端三硫除掉。按照上述方法,分别制备了含 5% 氟的高分子、含 15% 氟的高分子和含 30% 氟的高分子。

取一定质量 PbS 量子点,溶于氘代甲苯,加入固定浓度的二茂铁作为参比,测试核磁,计算出 PbS 量子点表面油胺的浓度。将 90 mg 的 PbS 量子点溶于 12 ml 甲苯,等体积分为 3 份,按照 PbS 量子点与高分子摩尔比为 1:10 的比例,将含 5% 氟、含 15% 氟和含 30% 氟的高分子及溶于甲苯中, N_2 保护下室温搅拌过夜,旋蒸除掉甲苯,分别加入 1.2 ml 乙醇,得到 3 种不同氟含量高分子修饰的 PbS 量子点醇溶液。

2.2 利用生长法制备 PbS 量子点光纤放大器

取 0.25 g 氢氧化钾溶于 10 ml 去离子水和 15 ml 无水乙醇的混合溶液,将 3 根相同结构的锥形单模光纤耦合器浸泡其中 20 min,使光纤表面羟基化,然后取出干燥。取 0.4 ml 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶于 20 ml 无水甲苯,将干燥后的光线耦合器浸泡在其中,使光线耦合器表面生长一层硅烷偶联剂,密封 24 h 之后,取出干燥。

将处理后 3 根光纤耦合器 #1、#2 和 #3 分别浸泡在被含 5% 氟、含 15% 氟和含 30% 氟的三种高分子修饰后 PbS 量子点醇溶液,利用 PbS 量子点表面的氟去取代光纤耦合器表面的硅烷偶联剂的氨基,这样 PbS 量子点就生长到光纤耦合器的锥区,密封 24 h,取出干燥并进行放大

测试。

3 结果与讨论

通过荧光光谱仪测试 PbS 量子点的荧光光谱和 3 种含氟量不同的高分子修饰 PbS 量子点的荧光光谱,如图 1 所示。

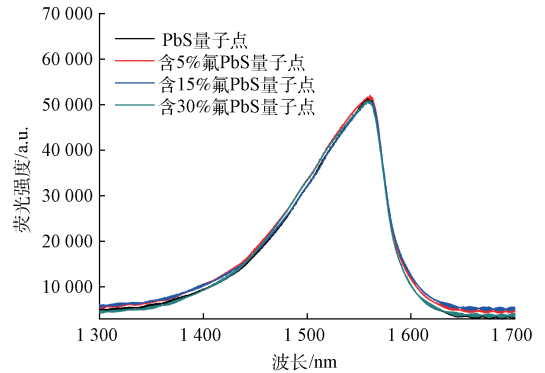


图 1 PbS 量子点修饰前后荧光光谱图

图 1 是 3 种含氟量不同高分子修饰 PbS 量子点前后荧光光谱对比图。不论是含 5% 氟高分子、含 15% 氟高分子还是含 30% 氟高分子,都在很大程度上改善了 PbS 量子点的水溶性,同时对其荧光光谱的谱形和荧光峰位置影响很小,这是由于高分子中的羧基替换了 PbS 量子点表面的氨基,保证 PbS 量子点在极性溶剂稳定存在。此新型多功能高分子不但改善了 PbS 量子点的稳定性和荧光特性,而且还可以调节 PbS 量子点的折射率,使其生长在锥形单模耦合器的锥区上形成具有合适折射率的新包层。

对 3 种含氟量不同的高分子修饰 PbS 量子点光纤放大器的放大性能进行表征。图 2 是 PbS 量子点光纤放大器测试系统示意图。将 980 nm 泵浦源和 1550 nm 信号源同时注入进光纤放大器中,由于锥形光纤结构和受激吸收作用,泵浦光经过锥区,部分泵浦光将以渐逝场的形式激发量子点,当信号光经过锥区时,量子点因受激辐射作用释放出一个与信号光同频同相且传输方向相同的光子,因此信号光被放大。

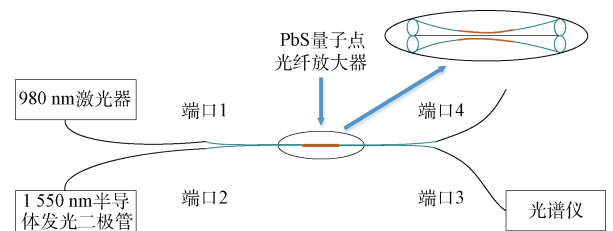


图 2 PbS 量子点光纤放大器测试系统

本文以开光增益衡量量子点光纤放大器的放大特性。开光增益为有泵浦源时输出信号光与无泵浦源时输出信号光的差值。

图 3 是 3 种含氟量不同的高分子修饰 PbS 量子点光纤放大器中信号光功率随泵浦光功率变化的情况。当泵浦光为 0 mW 时,即不加泵浦源的情况下,信号光经过放大器后的输出为图中虚线所示。随后逐渐增加泵浦光功率至 200 mW,信号光经过放大器后的输出为图中实线所示,可以看出在 1 460~1 640 nm 波长范围内都有光信号被放大,且整体趋势是增大的。图 3 中(a)~(c)分别是含 5% 氟、含 15% 氟、含 30% 氟高分子修饰的 PbS 量子点光纤放大器增益谱图,随着高分子中氟含量的增加,信号光在 1 460~1 640 nm 波长内增益是越大,这是由于生长法吉利所致,它是用高分子中的氟取代光线耦合器锥区表面的氨基,使得 PbS 量子点附着在光纤上,因此高分子中氟含量越高,光纤耦合器表面的 PbS 量子点越多,信号光通过此放大器得到

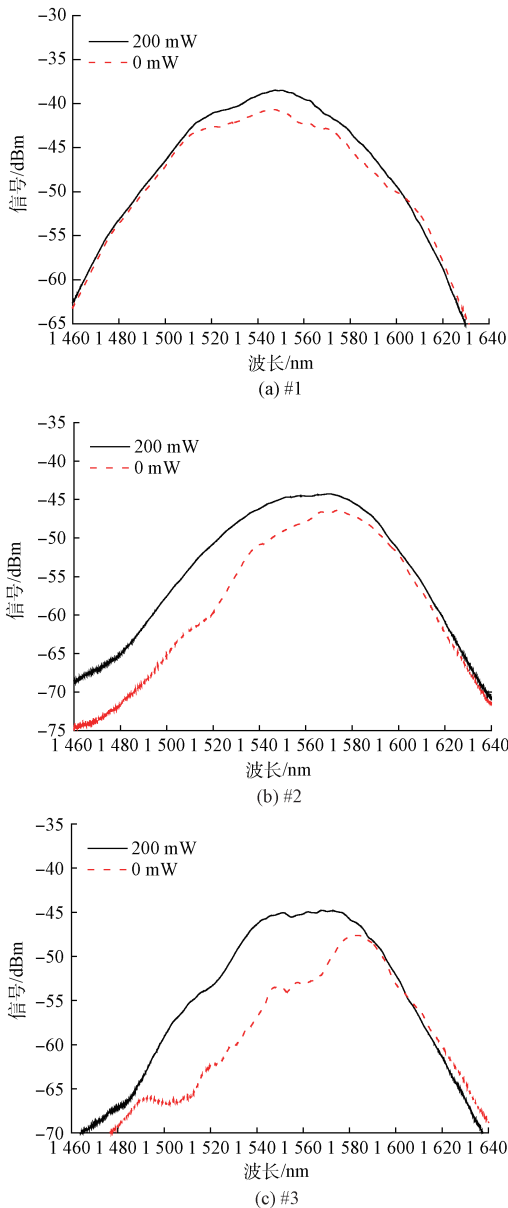


图 3 PbS 量子点光纤放大器增益光谱图

的增益也越大。从图 4 可以看出 PbS 量子点光纤放大器在 1 550 nm 处的开关增益与高分子中氟含量成线性关系,这也说明高分子中氟含量越高,PbS 量子点光纤放大器得到的增益越大。

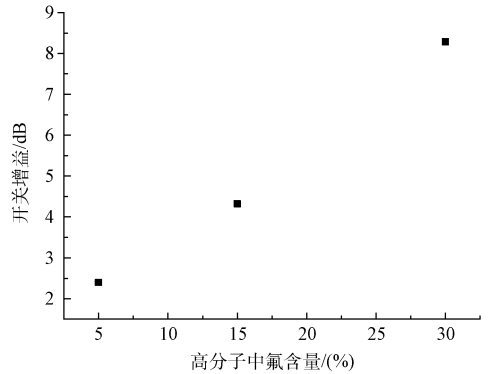


图 4 PbS 量子点光纤放大器开关增益随高分子中氟含量的变化关系

4 结 论

本文创新性地合成了 3 种具有不同氟含量的含羧基的双亲性高分子,利用高分子末端的羧基与 PbS 量子点之间较强的络合作用,通过配体交换的方法取代 PbS 量子点表面原有的油酸配体,不同于传统高分子利用疏水作用包裹量子点的方法,用这种方法修饰的 PbS 量子点具有更好的稳定性和荧光效率。将经过不同氟含量的含羧基高分子修饰的 PbS 量子点应用于光纤放大器,通过渐逝波与 PbS 量子点的相互作用对光信号进行直接放大。用生长法制备 PbS 量子点光纤放大器,由于其生长机理,高分子中氟含量越高,得到的增益也越大。因此这种新型高分子在量子点光纤放大器方面具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 曾凤, 张振娟. 量子点在光放大器中的应用进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(2): 83-91.
- [2] 谢昌敏, 仲佳嘉. 基于 DWDM 的分布式全光网络的实现研究[J]. 国外电子测量技术, 2010, 29(7): 79-82.
- [3] LIU Q, CHEN W, XU D, et al. Bidirectional erbium-doped fiber amplifiers used in joint frequency and time transfer based on wavelength-division multiplexing technology[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(11): 110601.
- [4] ZEGHUZI A, SCHMECKEBIER H, STUBENRAUCH M, et al. 25 Gbit/s differential phase-shift-keying signal generation using directly modulated quantum-dot semiconductor optical amplifiers [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(21): 213501.

- [5] 贾丹平, 武威. 基于超磁致伸缩材料的光纤光栅电流传感器[J]. 电子测量与仪器学报, 2015, 29(12): 1806-1812.
- [6] 高拓宇, 陈伟根, 甘洪丽, 等. 多种分层纳米 ZnO 传感器 C2H2 检测特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2015, 36(3): 523-529.
- [7] CHENG C, BO J, YAN J, et al. Experimental realization of a PbSe-quantum-dot doped fiber laser[J]. Photonics Technology Letters, IEEE, 2013, 25(6): 572-575.
- [8] 施维, 朱萍玉, 许沛胜, 等. 光开关端口独立驱动控制器设计[J]. 国外电子测量技术, 2015, 34(1): 56-59.
- [9] IPPEN C, GRECO T, KIM Y, et al. ZnSe/ZnS quantum dots as emitting material in blue QD-LEDs with narrow emission peak and wavelength tunability[J]. Organic Electronics, 2014, 15(1): 126-131.
- [10] WILKINSON S, LINGNAU B, KORN J, et al. Influence of noise on the signal quality of quantum-dot semiconductor optical amplifiers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2013, 19(4): 1900106-1900106.
- [11] TOFIGHI S, FARSHEMI S S, SAJJAD B, et al. Optical bistability in fiber ring resonator containing an erbium doped fiber amplifier and quantum dot doped fiber saturable absorber[J]. Applied Optics, 2012, 51(29): 7016-7024.
- [12] GUO H, PANG F, ZENG X, et al. Gain characteristics of quantum dot fiber amplifier based on asymmetric tapered fiber coupler[J]. Optical Fiber Technology, 2013, 19(2): 143-147.
- [13] MOREELS I, JUSTO Y, DE GEYTER B, et al. Size-tunable, bright, and stable PbS quantum dots: A surface chemistry study[J]. Acs Nano, 2011, 5(3): 2004-2012.
- [14] SUN X, XIE L, ZHOU W. A polymer-modified PbS quantum dot fiber amplifier excited by evanescent wave[C]. Photonics Asia. International Society for Optics and Photonics, 2012: 85551L-85551L-6.

作者简介

陈磊, 1990 年出生, 硕士生在读, 主要研究量子点光纤放大器和光纤传感器。

E-mail: leo_chen813@163.com

Pickering Interfaces 将在中国(上海)国际传感器与应用技术展览会展出多种程控电阻/传感器仿真器模块

作为电子测试与仿真领域模块化信号开关和信号调理解决方案的领导者, Pickering 公司于 2016 年 9 月 12~14 日在中国(上海)国际传感器与应用技术展览会上展出基于 PXI、PCI 和以太网/LXI 的信号开关与传感器仿真产品。同时在 9 月 12 日展会首日举行新品发布会, 发布最新热电偶传感器仿真模块及便携程控机箱等。本次展会展示的部分产品如下:

PXI 与 PCI 程控电阻产品——PXI 通用程控电阻模块 40-294 系列(以及相同功能的 PCI 版本)是低成本的可变电阻解决方案。该系列包含 12 种产品, 阻值分辨率从 0.25 Ω 到 2 Ω , 电阻通道数量为 2 或 4。同时展出的 40-297(PXI)和 50-297(PCI)高密度高精度程控电阻模块, 在单个槽位内提供多达 18 个电阻通道, 最高 0.125 Ω 分辨率的程控电阻。

PXI 应变仿真模块——PXI 应变仿真模块 40-265(以及相同功能的 PCI 版本)是专用于仿真多种应变传感器的

产品, 可用于测试应变计以及多种工业控制系统。

便携式传感器仿真仪——基于 PXI 的便携式仿真仪。可以利用 Pickering 的上百种传感器仿真模块, 灵活构建便携式的仿真系统, 完全替代传统的电阻箱、应变仿真仪等设备, 具有更高的通道密度和分辨率, 非常适合在各种工业现场环境中对各种采集设备进行快速测试。

定制传感器仿真解决方案——Pickering 可针对特殊类型、特殊技术指标提供定制化解决方案, 欢迎现场交流。

Pickering Interfaces 的全部 PXI 模块都可匹配任何合格的 PXI 机箱, 并可用于 PXIe 机箱的混合槽位以及 Pickering 自有的 LXI 模块化机箱。LXI 模块化机箱特别适用于通过以太网构建的远程或分布式系统。

同期展出的还有最新的 eBIRST 开关系统检测工具。该工具专为 Pickering 的 PXI、PCI 和 LXI 开关产品而设计, 可以快速定位开关系统的故障并通过图形方式显示。

Pickering 还展出多款 LXI 和 PXI 开关与机箱产品。