

CuInS₂/ZnS量子点液芯光纤发光性质的温度稳定性研究

王梳桦, 王滢芳, 刘家宇, 孙明焯*, 张 蕾*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2026年4月4日; 录用日期: 2026年5月4日; 发布日期: 2026年5月12日

摘 要

量子点材料由于具有优异的光电性质, 被广泛应用于发光二极管、太阳能电池、生物标记等领域。然而, 大多数金属如镉、铅、砷等具有较高毒性, 对环境产生极大污染。所以本文基于绿色、无毒、环保的理念, 以高温热分解法合成了裸核CuInS₂量子点和包壳时间分别为60 min、70 min、80 min、90 min的CuInS₂/ZnS核壳量子点。利用压力差法制成量子点掺杂的液芯光纤, 在20~80℃环境温度下, 通过改变相关参数进行温度稳定性的测试。研究表明, 当以包壳时间为90 min量子点作为光纤掺杂剂时, 光纤发光强度最强, 且随温度增加衰减得最慢, 即温度稳定性最高。对于光纤长度、光纤直径和掺杂浓度较小的光纤, 发光强度虽然减弱, 但是进一步提升了温度稳定性。另外, 在相同参数下对比了甲苯和四氯乙烯两种溶剂对温度稳定性的影响, 发现以四氯乙烯为溶剂的光纤发光强度更强, 其峰值波长和峰值强度随温度变化更加稳定。在最优参数体系下(包壳时间90 min样品、光纤长度30 cm、光纤直径50 μm、掺杂浓度10 mg/mL), 随温度的增加, 光纤发光的峰值波长相对红移幅度仅0.38%, 强度相对衰减率3.91%, 且强度随温度变化接近线性衰减; 而非最优参数体系红移幅度与衰减率分别达0.96%、90.54%, 且存在明显的非线性衰减。

关键词

CuInS₂/ZnS量子点, 量子点液芯光纤, 温度稳定性, 光纤参数

Research on the Temperature Stability of Emission Properties of CuInS₂/ZnS Quantum Dot Liquid-Core Fibers

Shuhua Wang, Yingfang Wang, Jiayu Liu, Mingye Sun*, Lei Zhang*

School of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: April 4, 2026; accepted: May 4, 2026; published: May 12, 2026

*通讯作者。

文章引用: 王梳桦, 王滢芳, 刘家宇, 孙明焯, 张蕾. CuInS₂/ZnS量子点液芯光纤发光性质的温度稳定性研究[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 66-78. DOI: 10.12677/ms.2026.165100

Abstract

Quantum dot (QD) materials, owing to their exceptional optoelectronic properties, have been widely applied in fields including light-emitting diodes (LEDs), solar cells, and biological labeling. However, most metals such as cadmium, lead, and arsenic exhibit high toxicity, posing severe environmental pollution risks. Thus, guided by the principle of green, non-toxic, and environmental friendliness, this study synthesized bare core CuInS₂ QDs and CuInS₂/ZnS (CIS/ZnS) core-shell QDs with shell formation times of 60 min, 70 min, 80 min, and 90 min via high-temperature thermal decomposition. Using the pressure difference method, CIS/ZnS core-shell QD-doped liquid-core fibers were fabricated, which were then placed in an ambient temperature range of 20°C to 80°C for temperature stability testing by adjusting relevant parameters. The results show that when QDs with a 90 min shell growth duration were employed as the fiber dopant, the fiber displayed the strongest emission intensity and the slowest attenuation with increasing temperature, corresponding to the highest temperature stability. For fibers with shorter lengths, smaller diameters, and lower doping concentrations, although the emission intensity was reduced, the temperature stability was further enhanced. Additionally, the effects of two solvents, toluene and tetrachloroethylene, on temperature stability were compared under the same parameters. It was found that the optical fiber doped with tetrachloroethylene had a stronger emission intensity, and its peak wavelength and peak intensity were more stable with temperature changes. Under the optimal parameter system (sample with 90 min shell growth, 30 cm fiber length, 50 μm fiber diameter, and 10 mg/mL doping concentration), the relative redshift of the fiber's emission peak wavelength was only 0.38% with increasing temperature, and the relative intensity attenuation rate was 3.91%, following a nearly linear dependence on temperature. In contrast, the non-optimal parameter system showed a redshift of 0.96% and an attenuation rate of 90.54%, accompanied by significant nonlinear attenuation.

Keywords

CuInS₂/ZnS Quantum Dots, Quantum Dot Liquid-Core Fibers, Temperature Stability, Fiber Parameters

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

CuInS₂/ZnS (CIS/ZnS)核壳量子点因其组成元素相对环保,且发光波长可通过调节成分和尺寸进行调控,在太阳能电池、生物成像、光电器件等领域受到广泛关注[1]-[5]。对光电器件产业而言,提高 CIS/ZnS核壳量子点液芯光纤发光的温度稳定性,能够显著提升基于该材料的光电器件的性能和可靠性。例如在量子点发光二极管中,稳定的温度性能可确保其发光颜色的准确性和亮度的稳定性[6]-[9],延长器件的使用寿命,降低生产成本[10]-[12],从而推动量子点发光二极管技术在显示、照明等领域的广泛应用[13][14]。在传感器领域,基于温度稳定的 CIS/ZnS核壳量子点光纤制备的传感器,能够更精准地检测各种物理量和化学量,提高传感器的灵敏度和选择性[15]-[17]。为进一步拓展 CIS/ZnS核壳量子点液芯光纤的应用边界,亟待对其温度稳定性展开系统性研究。

本文采用高温热分解法,通过在 CuInS₂ (CIS)裸核量子点上包覆不同时间的 ZnS 壳层,合成 CIS/ZnS量子点材料,利用压力差法制作四组掺杂 CIS/ZnS量子点的液芯光纤。分析了在不同光纤直径、光纤长

度和掺杂浓度下, 四组量子点掺杂液芯光纤随温度变化的发射光谱特性。探究使 CIS/ZnS 量子点液芯光纤发光的温度稳定性相对较高的光纤参数, 并使用优化后的参数, 对比分析两种不同有机溶剂对温度稳定性的影响。最后针对最优参数体系和对照组, 对比了温度稳定性提升的情况。此项研究为基于量子点光纤的光电器件的研制提供温度稳定性的参考。

2. 样品制备及光纤制作

量子点样品的制备: 首先, 分别将称量好的 1.50 g 硬脂酸锌和 24 mL 正十二硫醇加入三颈烧瓶中, 在氮气环境下加热至 100℃, 后稳定加热 15 min 至溶液呈现透明, 至此完成了 ZnS 前驱体壳层的制备。而后, 采用高温热分解法合成 CIS 裸核量子点[18]。分别将称量好的 113 mg 碘化亚铜、175 mg 醋酸铟以及 8 mL 正十二硫醇加入至三颈烧瓶中混合。抽真空 10 min、通氮气 10 min 两次后, 利用磁力搅拌器持续混合, 加热三颈烧瓶至 130℃并持续加热 10 min, 随着温度不断升高, 混合物溶液的颜色呈金黄色。紧接着继续加热三颈烧瓶中的混合溶液至 200℃并持续加热 30 min, 此时混合溶液颜色呈现红褐色。得到未经包覆的 CIS 裸核量子点记作样品 A。抽取 6 mL ZnS 前驱体溶液注入装有 CIS 裸核量子点溶液的三颈烧瓶中, 持续搅拌加热至 200℃并稳定加热 60 min, 而后抽出得到 CIS/ZnS 核壳量子点样品, 记作 A-1, 重复上述实验步骤, 在稳定加热 70 min 后, 得到样品 A-2, 80 min 后得到样品 A-3, 90 min 后得到样品 A-4。分别取 0.5 mL 的样品分装进 4 个不同的试管中, 分别加入 0.5 mL 四氯乙烯/甲苯, 均匀振荡。再向试管中加满甲醇后, 在 3000 r/min 的转速下离心 2 min。去除上层清液, 将沉淀分散在 0.5 mL 四氯乙烯/甲苯中, 摇匀后, 重复上述操作 2 遍, 得到量子点样品并以四氯乙烯/甲苯为溶剂, 将其配制成不同浓度的量子点溶液并避光密封储存。

量子点液芯光纤的制作: 准备不同长度和不同直径的空芯光纤, 将其插入玻璃耦合头中, 用 AB 胶水将光纤及耦合头密封, 在此过程中要保证光纤始终在耦合头一侧的几何中心。使用 0.2 mL 的滴管将量子点溶液滴入耦合头的另一侧, 并利用压力差法将其灌入整个光纤中。

3. CuInS₂/ZnS 量子点液芯光纤发光的温度稳定性研究

3.1. 量子点样品的性质表征

包括裸核在内的五组量子点样品的透射电子显微镜(TEM)图像如图 1 所示。图 1(a)为 CIS 裸核量子点, 该粒子的粒径分布一致, 组织紧密, 平均直径为 2.42 nm。图 1(b)~(e)为 CIS/ZnS 核壳量子点, 包壳时间分别为 60 min、70 min、80 min、90 min, 平均直径分别为 2.51 nm、2.58 nm、2.63 nm 和 2.74 nm。可以观察到 5 个样品的晶格条纹, 其晶格间距对应于黄铜矿结构 CIS 量子点(JCPDS No. 47-1372)的(112)晶面。

Table 1. Relevant parameters of five groups of samples

表 1. 五组样品的相关参数

样品	吸收峰/nm	发光峰/nm	斯托克斯位移/nm	半峰宽/nm
A	535	671	136	124.0
A-1	464	605	141	106.0
A-2	455	598	143	105.5
A-3	443	592	149	105.0
A-4	436	589	153	104.0

采用 UV-5500PC 紫外可见分光光度计和 OmniFluo900 荧光光谱仪分别测定分散在四氯乙烯

(Tetrachloroethylene, TCE)中的量子点溶液的吸收(Absorbance, Abs)光谱和荧光(Photoluminance, PL)光谱,如图 1(f)所示。结果表明,随着包壳时间的增加, Abs 和 PL 光谱呈现出明显的蓝移,这是因为在 ZnS 壳层包覆过程中,金属阳离子的交换引起 CIS 核被侵蚀,使核的尺寸减小,带隙增大,导致 Abs 和 PL 峰出现蓝移。五组样品的发射峰、吸收峰、Stokes 位移以及半峰宽的数据详见表 1,对比发现,随着包壳时间的增加,样品的斯托克斯位移增大,半峰宽减小。ZnS 壳层的引入会修饰 CIS 量子点表面的缺陷,从而降低表面缺陷发光,所以半峰宽会随着包壳时间的增加而减小。这些结果表明,量子点的荧光特性可以通过核尺寸和包层时间进行调控。

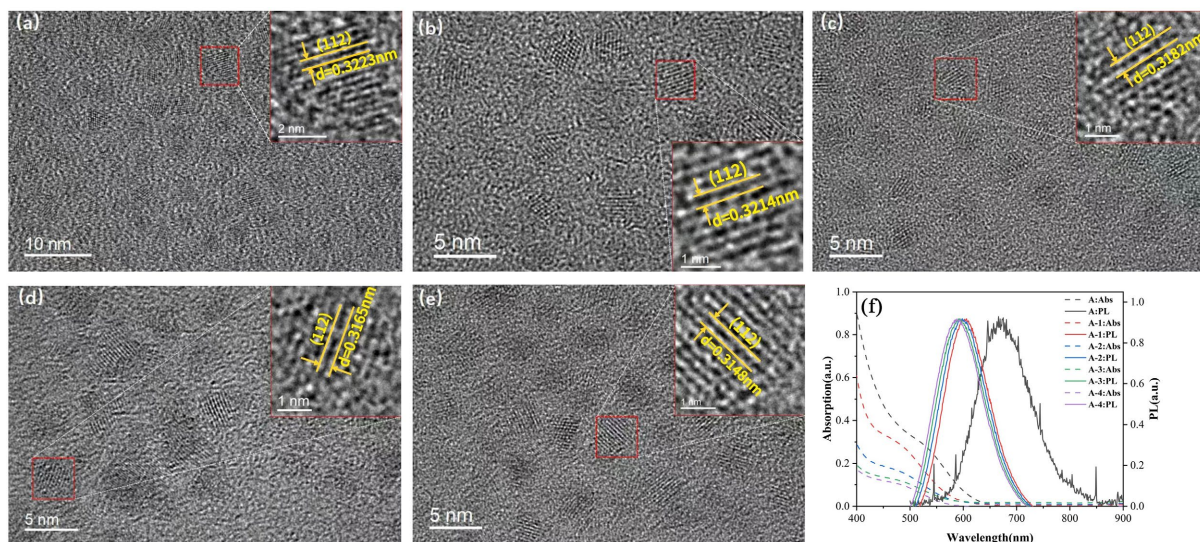


Figure 1. TEM images of samples A (a), A-1 (b), A-2 (c), A-3 (d), A-4 (e) in TCE and their Abs and PL spectra (f)
图 1. TCE 中样品 A (a)、A-1 (b)、A-2 (c)、A-3 (d)、A-4 (e) 的 TEM 图像及其 Abs 和 PL 光谱(f)

3.2. 光纤长度对温度稳定性的影响

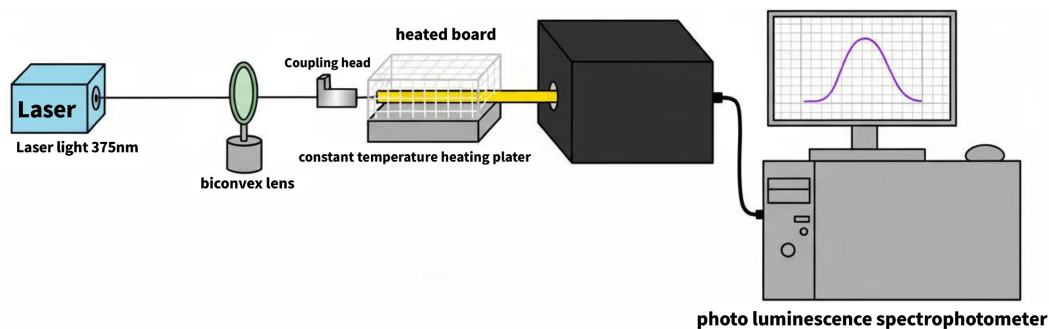


Figure 2. Experimental system and optical path diagram for testing the emission characteristics of QD-doped liquid-core optical fibers

图 2. 用于测试量子点掺杂液芯光纤发光特性的实验系统和光路图

如图 2 所示为测试量子点掺杂液芯光纤发射光谱特性的实验仪器及光路图。实验仪器包括激发波长为 375 nm、功率为 60 mW 的连续激光器、凸透镜、已制备好的量子点液芯光纤以及荧光光谱仪。泵浦光通过凸透镜汇聚到玻璃耦合头上进入光纤纤芯中,光纤的输出端连接到光谱仪的狭缝进行光谱测试。利用实验室用加热板(带有变温系统和数字显示)来确保液芯光纤被持续稳定加热。由于实验环境温度较低,

故为了防止热量散失，我们将加热板的正面封闭在绝缘盒中。实验过程中，可以通过触控来调节加热板的温度，从而改变光纤的温度。在此实验装置下，我们研究了 CIS/ZnS 核壳量子点掺杂液芯光纤在 20°C~80°C 温度范围内的发光性质。

以四氯乙烯为溶剂，在光纤直径为 50 μm、掺杂浓度为 13 mg/mL，光纤长度分别为 30 cm、40 cm、50 cm 时，研究了四组量子点掺杂液芯光纤的温度效应，图 3 绘制了 A-2 样品掺杂液芯光纤随温度变化的发光情况，图 3(a)~(c)为不同温度下的光纤发射光谱。可以看出，光谱的峰值强度随着温度的升高而降低，且光纤长度越长时强度衰减得越快。

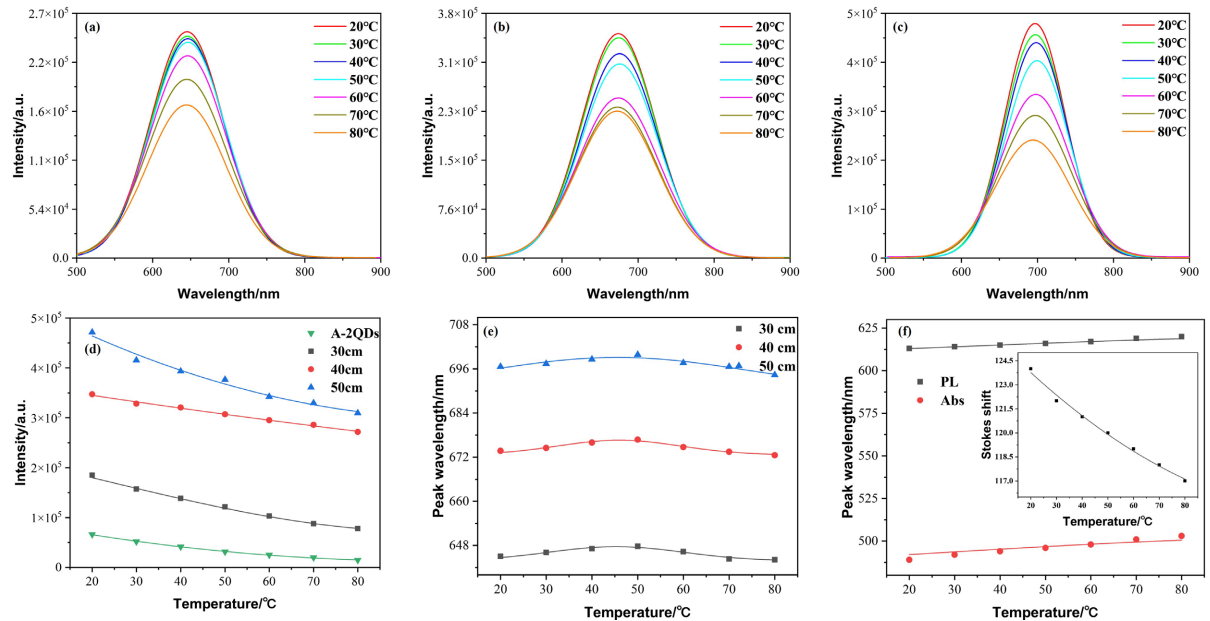


Figure 3. The emission spectra of A-2 doped fibers at different temperatures when the fiber lengths are 30 cm (a), 40 cm (b), and 50 cm (c), respectively; The relationship between peak intensity (d) and peak wavelength (e) of different fiber lengths with temperature (green data and curves represent the situation of sample A-2 solution, and solid lines are curves obtained from fitted data); (f) The variation of peak wavelengths of Abs and PL spectra of sample A-2 solution with temperature (illustration: Stokes shift with temperature variation)

图 3. 光纤长度分别为 30 cm (a)、40 cm (b)、50 cm (c)时，掺杂 A-2 样品的光纤在不同温度下的发射光谱；不同光纤长度时的峰值强度(d)和峰值波长(e)随温度的变化关系(绿色数据和曲线表示样品 A-2 溶液的情况，实线为拟合数据得到的曲线)；(f) 样品 A-2 溶液 Abs 和 PL 光谱的峰值波长随温度的变化(插图：Stokes 位移随温度的变化)

首先，量子点溶液在温度升高时会产生荧光猝灭[19]。如式(1)所示：

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) + B \left[\exp\left(\frac{E_{LO}}{K_B T}\right) - 1\right]^m} \quad (1)$$

式中， $I_{PL}(T)$ 和 I_0 分别为温度 T 和 $0K$ 时 PL 的积分强度， E_a 为活化能； m 和 E_{LO} 分别为参与载流子热逃逸的激子 - 纵向光学(LO)声子的数量和能量； K_B 为玻尔兹曼常数； A 和 B 分别代表热激活和热逃逸与辐射跃迁的概率比。由式(1)可知，量子点的荧光强度随着温度的升高而降低，图 3(d)中 A-2 量子点溶液的峰值强度与温度的关系曲线也证实了这一点。然而，光纤输出的强度随温度衰减率高于量子点溶液，这表明除了量子点的热猝灭之外，还存在光纤传输导致的光损耗。从图 3(f)可以看出，随着温度的升高，量子点溶液的斯托克斯位移随着温度的升高而减小，吸收和发射光谱之间的重叠增加。小尺寸的量子点

发出荧光，在光纤传输过程中被较大的未激发的量子点吸收，再发射的效率不能达到 100%，同样导致光纤发光强度的降低。另外，Zhang 等[20]认为光纤发射功率的径向分布满足零阶贝塞尔函数，

$$P_s(r_j, \lambda) = \left[\frac{J_0(V_j)}{J_0(V_1)} \right]^2 P_s(r_1) \quad (2)$$

其中， $P_s(r_j, \lambda)$ 为基模的发射功率， V_j 为归一化频率，可写成

$$V_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2} r_j \quad (3)$$

式中， n_{core} 和 n_{clad} 分别为光纤芯和包层的折射率。光纤的总发射功率为：

$$P_s(\lambda) = \sum_{j=1}^M P_s(r_j, \lambda) = \frac{P_s(r_1)}{[J_0(V_1)]^2} \sum_{j=1}^M [J_0(V_j)]^2 \quad (4)$$

$$M(T) = \frac{4r^2}{\lambda^2} [n_{\text{core}}^2(T) - n_{\text{clad}}^2(T)] \quad (5)$$

式中， $M(T)$ 为光纤芯中的模式数，与温度相关； r 为光纤芯的半径； λ 为光纤中传输的波长。可以看出，发射强度与通过光纤传播的导模成正比，而导模是由光纤芯和包层的折射率决定的。光纤芯由 CIS/ZnS 量子点溶液组成，随着温度的升高，CIS/ZnS 量子点的折射率呈下降的趋势[21]，因此光纤中的模式数量减小，导致了量子点液芯光纤发光强度的衰减。光纤长度越长，光纤中的二次吸收-发射、热猝灭、模式泄露的概率越大，导致发光强度下降得越快。

为了研究不同包壳时间下的 CIS/ZnS 量子点光纤的发光特性随温度的变化情况，绘制了在不同光纤长度时，量子点样品 A-1、A-2、A-3、A-4 掺杂液芯光纤发光的峰值波长以及峰值强度随温度的变化，如图 4 所示。

从图 4(a)~(d)可以看出，在温度相同的情况下，四组量子点光纤的光谱峰值波长随着光纤长度的增加而发生红移现象，红移现象的产生主要源于光纤中的再吸收-发射过程，随着光纤长度的增加，再吸收-再发射概率增加，从而加剧了整体的红移趋势。而在光纤长度相同的情况下，光谱峰值波长随着温度的增加先向长波方向移动，而后向短波方向移动。低温区间内(20°C~50°C)的红移原因是由晶格热膨胀导致的带隙收缩。根据 Varshni 经验公式

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (6)$$

其中， $E_g(0)$ 为量子点在 0 K 时的禁带宽度； α 和 β 为拟合参数，是与材料特性相关的常数； T 为温度(K)。温度升高引起带隙减小，从而导致量子点溶液的峰值波长红移[22][23]，图 3(f)中的 PL 曲线可以证实这一点。另外，量子点溶液的斯托克斯位移随着温度的升高而减小(图 3(f))，导致量子点荧光在光纤中传输时产生二次吸收发射的概率增加，也导致光纤发光波长产生红移。在较高温度区间(50°C~80°C)，非辐射复合通道的激活开始占据主导地位，且光纤模式泄露严重，导致光纤中二次吸收-发射概率的降低，又引起蓝移现象[24]。

图 4(e)~(h)表明，温度相同时，四组量子点掺杂光纤的发射强度峰值随着光纤长度的增加而增加。在相同的光纤长度下，光谱峰值强度随着温度的增加而降低。A-4 样品(包壳时间为 90 min)掺杂的光纤发光强度最强，且随温度衰减得最慢，即温度稳定性最高。发光强度峰值随着光纤长度的增加而增加，对于较短的光纤，发光强度虽然较弱，但是进一步提升了温度稳定性。即掺杂 A-4 样品的光纤在光纤长度为

30 cm 时温度稳定性相对较高。

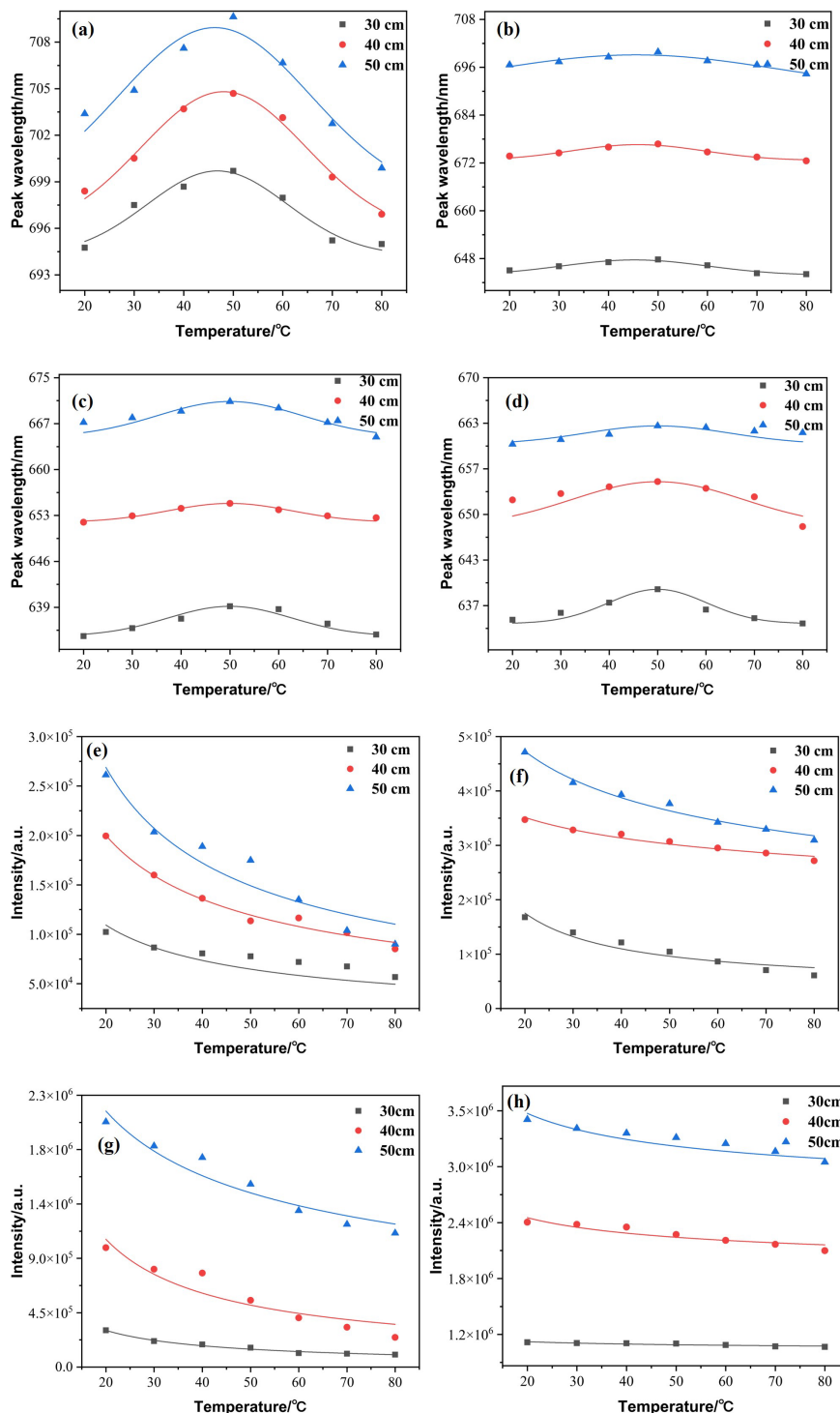


Figure 4. The relationship between the spectral peak wavelength and temperature of sample A-1 (a), A-2 (b), A-3 (c), and A-4 (d) doped liquid-core optical fibers at fiber lengths of 30 cm, 40 cm, and 50 cm; (e) The relationship between peak intensity and temperature of four sets of optical fibers (solid lines are curves obtained by fitting experimental data)

图 4. A-1 (a)、A-2 (b)、A-3 (c)、A-4 (d) 样品掺杂液芯光纤在 30 cm、40 cm、50 cm 光纤长度下的光谱峰波长与温度的关系；(e)-(h) 四组光纤的峰强度与温度的关系(实线为拟合实验数据得到的曲线)

3.3. 光纤直径对温度稳定性的影响

以四氯乙烯为溶剂,以 A-2 和 A-4 为光纤掺杂剂,在光纤掺杂浓度为 13 mg/mL、光纤长度为 30 cm,光纤直径分别为 50 μm 、75 μm 、100 μm 时,测试了两组量子点掺杂液芯光纤随温度变化的发射光谱。图 5 中展示了光纤直径对于不同的量子点掺杂液芯光纤的温度稳定性的影响。

如图 5(a)、图 5(b)所示,在相同温度下,发射光谱的峰值波长随着光纤直径的增加而发生红移。因为大直径光纤支持更多的导模模式,延长了光在纤芯中的有效传播路径,从而增强了光子被再吸收的概率。在相同光纤直径下,随着温度的升高,峰值波长先向长波方向移动,在温度到达某一峰值(50 $^{\circ}\text{C}$)之后再向短波方向移动,这一现象在之前的研究中已有详细的解释。图 5(c)、图 5(d)表明,在 A-2 和 A-4 样品掺杂的光纤中,发射强度的峰值随着光纤直径的增加而增强,且随着温度的增加而减弱。发射强度随光纤直径增强主要归因于有效增益体积的扩大和泵浦光吸收效率的提升,在固定掺杂浓度下,更大的纤芯意味着单位长度内含有更多的量子点数量,从而提高了发射强度。另外,光纤直径越大,发射强度的峰值随温度减弱得越快。这是因为大直径光纤中总量子点数更多,相应的界面总面积也更大,当温度升高时,这些界面态被激活形成“多点协同猝灭”效应,导致发光强度衰减更为剧烈。综上所述,A-4 样品(包壳时间为 90 min 时)的光纤发光强度最强,且随温度衰减得最慢,即温度稳定性最高。对于直径较小的光纤,发光强度虽然较弱,但是进一步提升了温度稳定性。即掺杂 A-4 样品的光纤在光纤直径为 50 μm 时温度稳定性相对较高。

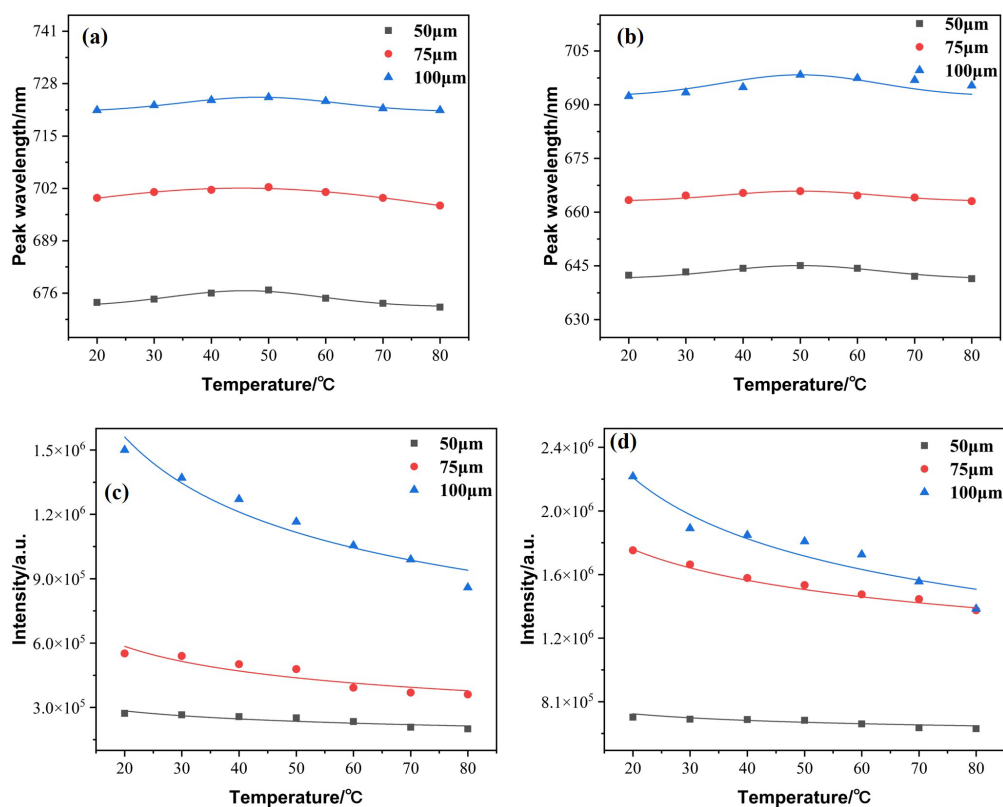


Figure 5. The temperature dependence of peak wavelengths of samples A-2 (a) and A-4 (b) under different fiber diameters; The temperature dependence of peak intensities of samples A-2 (c) and A-4 (d) under different fiber diameters (solid lines are curves obtained by fitting experimental data)

图 5. 不同光纤直径下样品 A-2 (a)和 A-4 (b)峰值波长的温度依赖性; 不同光纤直径下样品 A-2 (c)和 A-4 (d)峰值强度的温度依赖性(实线为拟合实验数据得到的曲线)

3.4. 掺杂浓度对温度稳定性的影响

以四氯乙烯为溶剂,在光纤直径为 100 μm 、光纤长度为 30 cm,掺杂浓度分别为 10 mg/mL、13 mg/mL、16 mg/mL 时,测试了 A-2、A-4 量子点掺杂液芯光纤随温度变化的发射光谱。图 6 展示了掺杂浓度对于不同的量子点掺杂液芯光纤的温度稳定性的影响。如图 6(a)、图 6(b)所示,在相同温度下,随着掺杂浓度的增加,光纤发射峰波长随之发生红移。当掺杂浓度增加时,单位体积内量子点的数量增多,由再吸收-再发射过程导致的发射峰红移幅度显著提升。当固定掺杂浓度时,发射峰值波长随着温度的升高先向长波方向移动,在到达一定温度峰值(约 50 $^{\circ}\text{C}$)之后,再向短波方向移动。从图 6(c)、图 6(d)中可以看出,当固定掺杂浓度时,发射强度随着温度的升高而减小;当固定温度时,发射强度随着掺杂浓度的增加出现先增加后减小的趋势,存在最佳的掺杂浓度,这与此前的文献研究结果一致[25]。低浓度掺杂范围内,在量子点掺杂数量和泵浦吸收效率的双重优化下,使得光致发光量子产率增大。然而当掺杂浓度超过某一临界值后,峰值强度由于浓度猝灭、泵浦功率的衰减、光纤中再吸收发射效率问题,导致光纤发光强度开始出现下降趋势。除此之外,光纤掺杂浓度越大,发射强度的峰值随温度降低得越快。根据上述分析可知,A-4 样品(包壳时间为 90 min 时)的光纤发光强度最强,且随温度衰减得最慢,即温度稳定性最高。对于掺杂浓度较小的光纤,发光强度虽然较弱,但是进一步提升了温度稳定性。即掺杂 A-4 样品的光纤在掺杂浓度为 10 mg/mL 时温度稳定性相对较高。

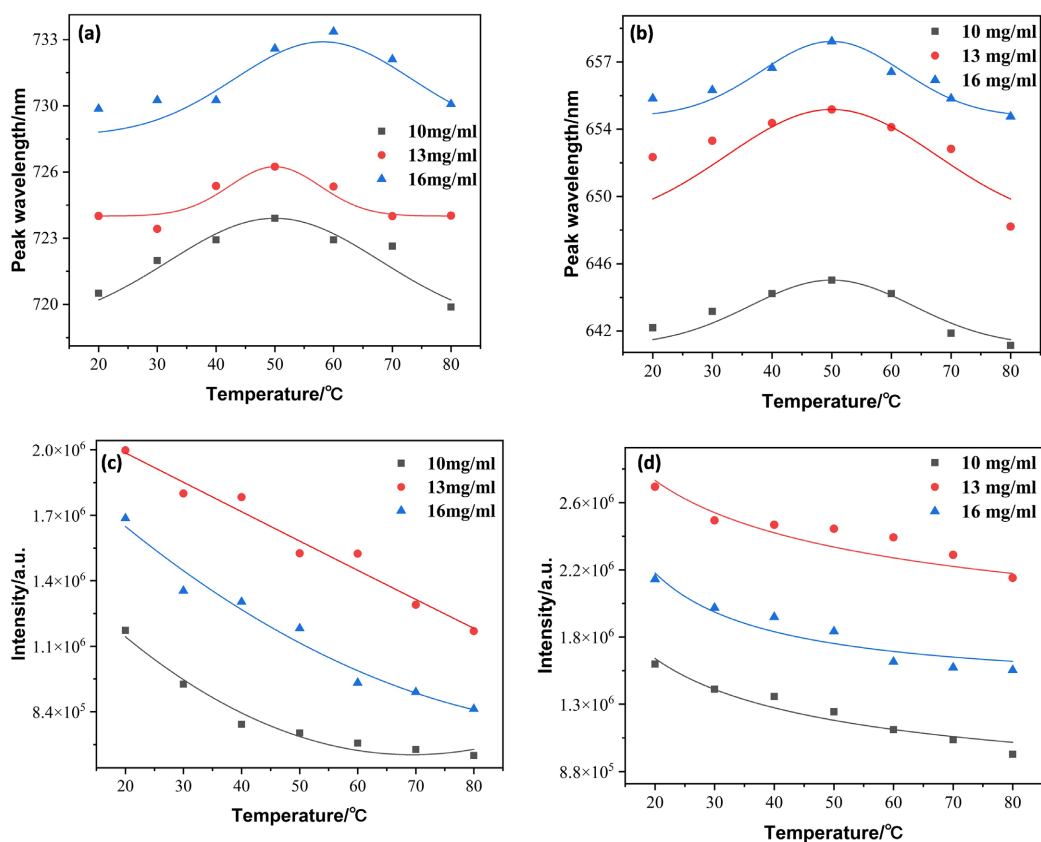


Figure 6. The temperature dependence of peak wavelengths of samples A-2 (a) and A-4 (b) at different doping concentrations; The temperature dependence of peak intensities of samples A-2 (c) and A-4 (d) at different doping concentrations (solid lines are curves obtained by fitting experimental data)

图 6. 不同掺杂浓度下样品 A-2 (a)和 A-4 (b)峰值波长的温度依赖性; 不同掺杂浓度下样品 A-2 (c)和 A-4 (d)峰值强度的温度依赖性(实线为拟合实验数据得到的曲线)

3.5. 两种不同有机溶剂对温度稳定性的影响

根据上述实验结果和分析,发现以包壳时间为 90 min 的 CIS/ZnS 量子点材料作为掺杂剂时,光纤具有更好的温度稳定性,特别是当掺杂浓度较低、光纤直径较小、光纤长度较短时,温度稳定性更高。故选取 A-4 样品作为掺杂剂,在掺杂浓度为 10 mg/mL、光纤直径为 50 μm 、光纤长度为 30 cm 时,对比了以甲苯(Toluene)和四氯乙烯(TCE)为溶剂时,光纤发光性质随温度的变化情况。

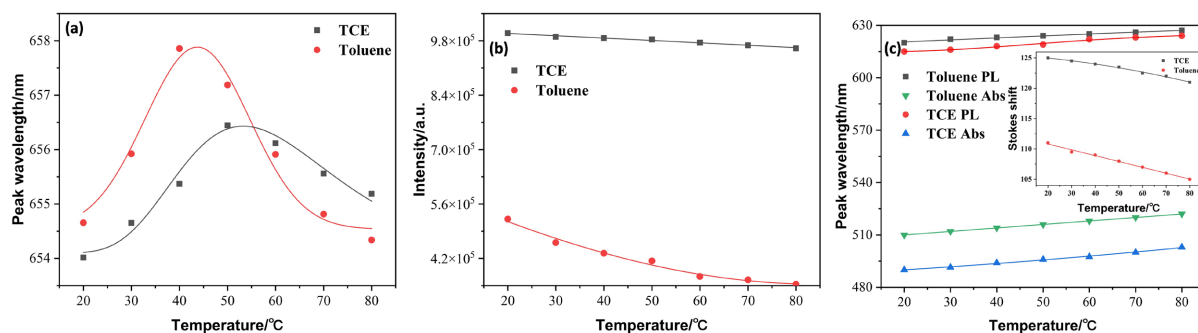


Figure 7. Variations of the peak wavelength (a) and peak intensity (b) of emission from A-4 sample-doped fibers with temperature under two distinct solvent conditions, along with temperature-dependent changes in the peak wavelengths of Abs and PL spectra and the Stokes shift of the A-4 sample (c) (solid lines are curves obtained by fitting experimental data)

图 7. 两种不同溶剂下 A-4 样品掺杂光纤发光的峰值波长(a)和峰值强度(b)随温度的变化,以及 A-4 样品的 Abs、PL 光谱峰值波长以及 Stokes 位移随温度的变化(c) (实线为拟合实验数据得到的曲线)

如图 7(a)所示,对比四氯乙烯和甲苯两种有机溶剂,发现在温度相同且低于 55°C 的情况下,以甲苯为溶剂的量子点液芯光纤发光的峰值波长更长,温度相同且高于 55°C 时情况相反。在同一种溶剂中,随着温度的升高,峰值波长先向长波方向移动,达到一定峰值之后再向短波方向移动。四氯乙烯溶剂产生蓝移的临界温度要高于甲苯溶剂,且峰值波长在四氯乙烯溶剂中的变化趋势更加平缓、更加稳定。从图 7(b)可以看出,不论是哪一种溶剂,光纤发射强度都会随着温度升高而产生降低的趋势。以四氯乙烯为溶剂时的光纤发光强度要远高于以甲苯为溶剂的情况。四氯乙烯、甲苯和二氧化硅玻璃(包层)的折射率分别为 1.505、1.496、1.45,由于光纤包层与甲苯之间的折射率差更小,从而降低了光纤中的导模数量,即发光强度较低[26]。另外,从图 7(c)发现,同一样品在相同浓度下,在四氯乙烯中的 Stokes 位移比在甲苯中的大,因此以四氯乙烯为溶剂时,光纤中的再吸收-发射概率较小,进一步增强了光纤发光的强度。另外我们发现,以四氯乙烯为溶剂的光纤发光的峰值波长和峰值强度随温度变化更加稳定。

3.6. 最优参数体系的温度稳定性提升效果

为定量验证优化参数(CIS/ZnS 量子点样品 A-4、光纤长度 30 cm、光纤直径 50 μm 、掺杂浓度 10 mg/mL)对液芯光纤温度稳定性的提升效果,在 20°C~80°C 变温环境下进行温度稳定性测试。为突出温度稳定性的参数优势,同步设置非最优参数的对照组(CIS/ZnS 量子点样品 A-1、光纤长度为 50 cm、直径 100 μm 、掺杂浓度为 16 mg/mL)。

图 8(a)为最优参数与对照组的发射光谱峰值波长随温度的变化图线。从图中可以看出,在最优参数下,波长变化范围被限制在较小的范围内,在 20°C~80°C 温度变化区间内,峰值波长的绝对波动范围仅为 2.44 nm,相对波动幅度不足 0.38%。非最优参数体系下,在相同温度变化区间内,红移量为 6.35 nm,相对波动幅度达 0.96%,是最优参数体系的 2.53 倍。这组数据直接证明,在温度变化过程中,最优参数体系的峰值波长几乎保持恒定状态,温度对波长的影响被显著弱化。

图 8(b)为最优参数与对照组的发射光谱峰值强度随温度的变化图线。从衰减幅度来看, 最优参数体系下的光纤发光强度随温度的衰减被控制在较低的水平。在 20℃~80℃温度变化区间内, 相对衰减率仅为 3.91%。非最优参数体系下, 在相同温度变化区间内, 相对衰减率高达 90.54%, 是最优参数体系的 23 倍。从曲线趋势来看, 最优参数体系的荧光强度变化呈现出线性递减特征, 无任何非线性拐点或突变。通过对数据进行线性拟合, 得到拟合方程为:

$$y = -63.04x + 101028.57 \quad (7)$$

其中, x 为测试温度, y 为发射光谱峰值强度。线性相关系数 $R^2 = 0.996$, 接近理想线性值 1。这表明, 在 20℃~80℃的温度区间内, 温度每提升 1℃, 荧光强度的衰减量基本恒定, 无部分加速衰减的现象。而对对照组的强度曲线整体上出现明显的非线性弯曲, 温度越高, 发光强度非线性衰减得越快。

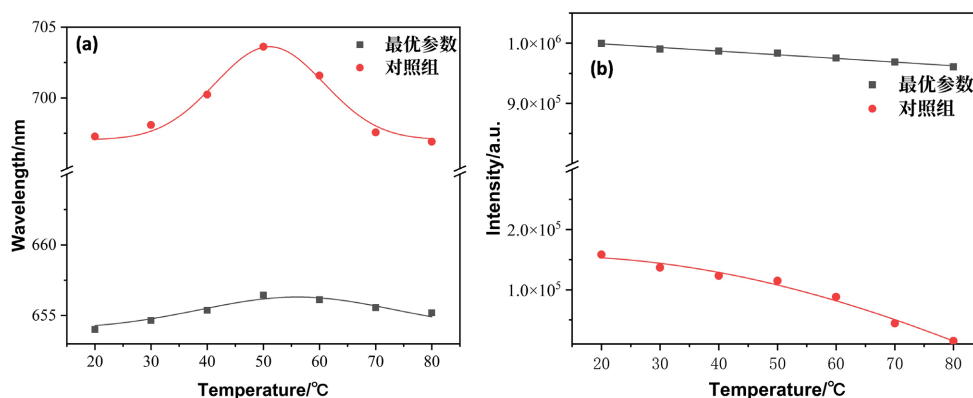


Figure 8. Temperature-dependent changes in peak wavelength (a) and peak intensity (b) of emission from optical fibers under optimal parameters and in the control group

图 8. 最优参数下和对照组光纤发光的峰值波长(a)以及峰值强度(b)随温度的变化情况

4. 结论

本文制作了四组不同包壳时间的 CIS/ZnS 量子点液芯光纤, 研究了光纤直径、光纤长度、掺杂浓度、两种有机溶剂对其温度稳定性的影响。

(1) 四组光纤对比发现: 在温度相同时, 四组光纤发射光谱的峰值波长随着光纤参数(光纤直径、光纤长度、掺杂浓度)的增加而发生红移。在固定光纤参数时, 峰值波长随着温度的增加先发生红移, 再发生蓝移, 存在约 50℃的临界温度; 峰值强度随着温度的增加而降低。另外, 以包壳时间为 90 min 的量子点作为光纤掺杂剂时, 光纤发光强度最强, 且随温度衰减得最慢, 即温度稳定性最高。对于光纤长度、光纤直径和掺杂浓度较小的光纤, 发光强度虽然较弱, 但是进一步提升了温度稳定性。

(2) 两种溶剂对比发现: 当选取使 CIS/ZnS 量子点液芯光纤发光温度稳定性相对较高的最优参数时(CIS/ZnS 量子点样品 A-4、光纤长度 30 cm、光纤直径 50 μm、掺杂浓度 10 mg/mL), 不论是哪一种溶剂, 光纤发射强度都会随着温度升高而产生降低的趋势。以四氯乙烯为溶剂时的光纤发光强度要远高于以甲苯为溶剂的情况, 且其发光峰值波长和峰值强度随温度变化更加稳定。

(3) 最优参数和对照组对比发现: 在最优参数体系下, 在 20℃~80℃的温度区间内, 峰值波长相对波动幅度不足 0.38%, 是非最优参数体系的 2/5。最优参数体系的强度相对衰减率仅为 3.91%且衰减速率均匀, 是最优参数体系的 1/23。非最优参数体系下的强度曲线出现明显的非线性弯曲, 温度越高, 发光强度非线性衰减得越快。由此可见, 在最优参数体系下, 在以四氯乙烯为溶剂时, 量子点光纤的发光强度和发光波长都具有更高的温度稳定性。

基金项目

黑龙江省自然科学基金联合基金培育项目(PL2024F024), 牡丹江师范学院科研项目(GP2021003)资助。

参考文献

- [1] Deng, D., Chen, Y., Cao, J., Tian, J., Qian, Z., Achilefu, S., *et al.* (2012) High-Quality CuInS₂/ZnS Quantum Dots for *in Vitro* and *in Vivo* Bioimaging. *Chemistry of Materials*, **24**, 3029-3037. <https://doi.org/10.1021/cm3015594>
- [2] Moolsarn, K., Lin, M. and Chung, S. (2020) Improving Stability of CIS/ZnS-Based White Light-Emitting Diodes by Silica Coating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **739**, Article ID: 012026. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/739/1/012026>
- [3] Lee, J. and Han, C. (2014) Large-Scale Synthesis of Highly Emissive and Photostable CuInS₂/ZnS Nanocrystals through Hybrid Flow Reactor. *Nanoscale Research Letters*, **9**, Article No. 78. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-9-78>
- [4] Xia, C., Meeldijk, J.D., Gerritsen, H.C. and de Mello Donega, C. (2017) Highly Luminescent Water-Dispersible Nir-Emitting Wurtzite CuInS₂/ZnS Core/Shell Colloidal Quantum Dots. *Chemistry of Materials*, **29**, 4940-4951. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01258>
- [5] Ma, J., Liu, M., Li, Z. and Li, L. (2015) Synthesis of Highly Photo-Stable CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *Optical Materials*, **47**, 56-61. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.054>
- [6] García de Arquer, F.P., Talapin, D.V., Klimov, V.I., Arakawa, Y., Bayer, M. and Sargent, E.H. (2021) Semiconductor Quantum Dots: Technological Progress and Future Challenges. *Science*, **373**, eaaz8541. <https://doi.org/10.1126/science.aaz8541>
- [7] Yin, X., Zhang, C., Guo, Y., Yang, Y., Xing, Y. and Que, W. (2021) PbS QD-Based Photodetectors: Future-Oriented Near-Infrared Detection Technology. *Journal of Materials Chemistry C*, **9**, 417-438. <https://doi.org/10.1039/d0tc04612d>
- [8] Jang, E. and Jang, H. (2023) Review: Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Chemical Reviews*, **123**, 4663-4692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00695>
- [9] 陈贵锋, 赵笑玮. 铜铟镓硒量子点的合成及其在太阳能电池中的应用研究[C]//新能源·新材料. 第三届光电材料与器件国际研讨会论文集. 桂林: 新能源·新材料编辑部, 2025: 19.
- [10] 陈卓, 陈一鸣, 张倩倩, 等. 通过壳层掺杂工程改善 CuInS₂/ZnS 近红外量子点发光二极管性能[J]. 发光学报, 2025, 46(8): 1420-1429.
- [11] 贾子璇. CuInS₂ 量子点的制备及其在物质检测和光催化中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北师范大学, 2025.
- [12] 李兴阳. CuInS₂ 量子点的掺杂及复合材料的组装及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2023.
- [13] 李志鹏. CuInS₂@ZnS 纳米晶的近红外电化学发光与化学发光性质研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [14] 张雨农. CuInS₂ 基量子点太阳能电池光阳极制备及敏化特性研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
- [15] 宋含. 量子点吸光材料及高性能量子点敏化太阳能电池[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南农业大学, 2021.
- [16] 邓冲. CuInS₂ 量子点的合成、吸附及其太阳能电池的制备[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- [17] 艾哲. 铜铟硫荧光量子点的制备及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [18] Li, L., Pandey, A., Werder, D.J., Khanal, B.P., Pietryga, J.M. and Klimov, V.I. (2011) Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 1176-1179. <https://doi.org/10.1021/ja108261h>
- [19] Morello, G., De Giorgi, M., Kudera, S., Manna, L., Cingolani, R. and Anni, M. (2007) Temperature and Size Dependence of Nonradiative Relaxation and Exciton-Phonon Coupling in Colloidal CdTe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5846-5849. <https://doi.org/10.1021/jp068307t>
- [20] Zhang, L., Zhang, Y., Wu, H., Zhang, T., Gu, P., Chu, H., *et al.* (2013) Multiparameter-Dependent Spontaneous Emission in PbSe Quantum Dot-Doped Liquid-Core Multi-Mode Fiber. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, Article No. 2000. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2000-z>
- [21] Meng, L., Wang, Z., Li, S. and Zhang, L. (2024) Temperature Effect under Different Parameters in CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dot-Doped Liquid Core Optical Fiber. *Optical Engineering*, **63**, Article ID: 126102. <https://doi.org/10.1117/1.oe.63.12.126102>

- [22] Fang, D., Ding, X., Dai, R., Zhao, Z., Wang, Z. and Zhang, Z. (2014) Temperature Dependence of the Photoluminescence of MnS/ZnS Core-Shell Quantum Dots. *Chinese Physics B*, **23**, Article ID: 127804. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/12/127804>
- [23] Zhang, J. and Jiang, F. (2008) Temperature-Dependent Photoluminescence from Bicrystalline ZnS (Core/Shell) Nanocables. *Physics Letters A*, **372**, 5479-5483. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.06.043>
- [24] Wang, X., Yu, J. and Chen, R. (2018) Optical Characteristics of ZnS Passivated CdSe/CdS Quantum Dots for High Photostability and Lasing. *Scientific Reports*, **8**, Article No. 17323. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35768-8>
- [25] Wang, Z., Sun, M., Meng, L. and Zhang, L. (2024) Stimulated Emission in a CuInS₂/ZnS Core-Shell Quantum-Dot-Doped Liquid-Core Optical Fiber. *Applied Optics*, **63**, 129-137. <https://doi.org/10.1364/ao.507379>
- [26] Zhang, L., Zhang, Y., Kershaw, S.V., Zhao, Y., Wang, Y., Jiang, Y., *et al.* (2014) Colloidal PbSe Quantum Dot-Solution-Filled Liquid-Core Optical Fiber for 1.55 μm Telecommunication Wavelengths. *Nanotechnology*, **25**, Article ID: 105704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/10/105704>