

文章编号: 1000-7032(2015)10-1113-05

Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的制备及发光性质研究

陈肖慧^{1*}, 刘 洋², 华 杰², 袁 曦², 赵家龙², 李海波²

(1. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000)

摘要: 制备了 Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点并研究了 Zn/In 的量比和反应温度对其发光性质的影响。在 Mn 掺杂的 Zn-In-S 量子点的发光谱中观测到一个 600 nm 发光带。通过改变 Zn/In 的量比, 掺杂量子点的吸收带隙可从 3.76 eV (330 nm) 调谐到 2.82 eV (440 nm), 但 600 nm 发光峰的波长只有略微移动。这些掺杂量子点的最长荧光寿命为 2.14 ms。当反应温度从 200 °C 增加到 230 °C 时, 掺杂量子点的发光强度增加并达到最大值; 而继续升高温度至 260 °C 时, 发光强度迅速减弱。此外, 测量了 Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的变温发光光谱。发现随着温度的升高, 发光峰位发生蓝移, 发光强度明显下降。分析认为, Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的 600 nm 发光来自于 Mn²⁺ 离子的 ⁴T₁ 和 ⁶A₁ 之间的辐射复合。

关键词: 掺杂量子点; 纳米晶; Mn: Zn-In-S; 荧光寿命; 变温光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153610.1113

Preparation and Photoluminescence Properties of Mn Doped Zn-In-S Quantum Dots

CHEN Xiao-hui^{1*}, LIU Yang², HUA Jie², YUAN Xi², ZHAO Jia-long², LI Hai-bo²

(1. School of Science, Northeast University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of The Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

* Corresponding Author, E-mail: hxc_006@163.com

Abstract: Mn doped Zn-In-S quantum dots (QDs) were prepared and the effect of Zn/In molar ratio and reaction temperature on their photoluminescence properties were studied. A 600 nm photoluminescence band was observed in the doped QDs. The absorption band of the doped QDs could be tuned from 3.76 eV (330 nm) to 2.82 eV (440 nm) by changing the Zn/In ratio while the photoluminescence band around 600 nm only slightly shifted. The longest photoluminescence lifetime in the doped QDs reached up to 2.14 ms. When the reaction temperature increased to 230 °C from 200 °C, the photoluminescence intensity of doped QDs increased and reached the maximum. When the temperature increased to 260 °C, the photoluminescence intensity rapidly decreased. Further the temperature-dependent photoluminescence spectra of Mn doped Zn-In-S QDs were measured. It was found that the photoluminescence intensity significantly decreased, the photoluminescence peak slightly shifted to higher energy, and the linewidth of the photoluminescence increased with the increasing of temperature. It can be concluded that the emission in Mn doped Zn-In-S QDs originates from the radiative recombination of Mn²⁺ ions between ⁴T₁ and ⁶A₁ energy states.

Key words: doped quantum dots; nanocrystals; Mn: Zn-In-S; photoluminescence lifetime; temperature-dependent photoluminescence

收稿日期: 2015-07-17; 修订日期: 2015-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(21371071); 吉林省科技发展计划重点科技攻关项目(20150204067GX)资助

1 引 言

掺杂半导体量子点(QDs)具有独特的光学、电学和磁学性质,可以应用于光电子器件、自旋及生物医药荧光标记等领域。两种具有代表性的 Mn 掺杂 ZnS 和 ZnSe 量子点材料的制备和发光性质已经得到了广泛的研究^[1-3]。这些掺杂不仅拥有本征量子点的特性,而且还具有大的斯托克斯(Stokes)位移、优异的光/热稳定性和长的荧光寿命等特征。目前高效发光的掺杂量子点主要集中在 ZnS、ZnSe、CdS 和 CdSe 等二元化合物半导体^[4-5],这是由于 Mn 离子的化学特性与这些基质的特性相近。这些掺杂量子点的带隙能量可以通过控制尺寸从紫外调控到可见区。对于 Mn 掺杂的三元化合物半导体,如 Mn: ZnCdS、Mn: ZnCdSe 和 Mn: CdInS 量子点,其带隙可以通过改变组分来调节^[6-7]。但是,重金属 Cd 的存在使其在大规模应用方面受到了限制。因此,寻找一种不含 Cd 而且具有大范围的带隙可调的三元化合物量子点是非常必要的。

Zn-In-S 是一种具有组分可调的硫化物材料,已经广泛应用于光催化和能量存储方面。Zn-In-S 的带隙能量可通过改变组分从 ZnS 的 3.76 eV (330 nm) 调到 In₂S₃ 的 2.07 eV (600 nm)。最近我们报道了高效发光的 Cu: Zn-In-S 量子点,其发光可从蓝光调到红光范围^[8]。这种发光来源于导带中的电子到 Cu 相关的受主能级之间的复合发光。另外这种高效的发光材料已经应用于制备量子点白色发光器件^[9]。

本文制备了 Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点,研究了化学反应中 Zn/In 摩尔比和生长温度对 Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的发光性质的影响。另外,测量了 Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点在不同温度下的光致发光光谱,讨论了量子点的发光来源。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中使用的药品主要有醋酸铟(Indium acetate, In(OAc)₃)、醋酸锌(Zinc acetate, Zn(OAc)₂)、醋酸锰(Manganous acetate, Mn(OAc)₂)、硫粉(S)、十二硫醇(Dodecanethiol, DDT)、油胺(Octadecylamine, OAm)、十八烯(1-octadecene, ODE)等。

2.1.1 前驱体的准备

称取 0.88 g Zn(OAc)₂ 放入含有 5 mL ODE 和 5 mL OAm 的样品瓶中,加热至 40 °C 并搅拌得到澄清溶液。将溶液保持在 50 °C 下待用。

称取 0.006 4 g 硫粉放入含有 1 mL ODE 和 1 mL OAm 的样品瓶中,加热至 40 °C 并搅拌得到澄清溶液。将溶液保持在 50 °C 下待用。

2.1.2 Mn: Zn-In-S 量子点的合成

称取 0.036 g Zn(OAc)₂、0.058 g In(OAc)₃ 和 0.01 g Mn(OAc)₂,量取 1 mL 的 OAm 和 2 mL 的 DDT,将其放入含有 5 mL ODE 的三颈瓶中。将该三颈瓶置于氩气氛围中,常温下抽真空 3 次,再在氩气氛围中加热至 100 °C 并保温 20 min。随后将三颈瓶加热到 250 °C,快速注入硫前驱体溶液并保持 20 min。将反应温度下降到 150 °C,分 2 个批次,每次间隔 15 min 将 1 mL 的 Zn 储备液注入反应液,然后在 230 °C 保温 15 min。停止反应时直接用湿毛巾降温,加入乙醇后离心,将上清液倒掉,沉淀物重新溶解在氯仿中,再加入乙醇离心,重复该过程 2 次后得到终产物。

2.2 变温测试样品的制备及光学性质表征

将 Mn: Zn-In-S 量子点的氯仿溶液滴涂在硅片上,即得到用于测试的掺杂量子点薄膜样品。

紫外-可见吸收光谱采用岛津 UV-5800PC 扫描光度计测量。稳态及瞬态荧光光谱通过 HORIBA FL-3 光谱仪测量,激发光源为 450 W 氙灯。利用液氮冷却的低温保持器实现 80 ~ 300 K 之间的温度变化。荧光寿命测量的激发光源是闪烁氙灯,激发波长为 325 nm。

3 结果与讨论

图 1 为不同 Zn/In 量比的 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收和光致发光谱。从吸收光谱可以看到,通过改变 Zn/In 的量比可以调节 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收带隙。当 Zn/In 的量比为 10:0 时,样品吸收带边波长为 330 nm;当 Zn/In 的量比为 1:1 时,吸收带边波长为 360 nm;当 Zn/In 的量比为 1:3 时,吸收带边红移到 440 nm。这种红移可以解释为 Zn-In-S 合金量子点的组分变化引起的,因为 ZnS 的吸收带隙能量为 3.7 eV,而 In₂S₃ 的带隙能量为 2.1 eV^[8]。另外,量子尺寸效应可以导致吸收带隙略微蓝移。当 Zn/In 的量比从 10:0 改变到 1:3 时,样品的吸收带边逐渐红移,但其发

光峰只是发生了略微的红移,分别为 592, 609, 596 nm。由于这些发光都在 600 nm 附近,所以称为 600 nm 发光带,相应的斯托克斯位移分别为 262, 249, 156 nm。据文献报道, Mn^{2+} 在 ZnS 和 ZnSe 纳米晶基质中的发光波长一般在 585 ~ 610 nm 范围^[1,10], 而 Mn^{2+} 在 CdInS、ZnCuInS、ZnAgInS 纳米晶基质中的发光波长为 610 ~ 630 nm^[7,11]。Mn 离子的发光波长是由 Mn 在基质中的应力决定的。最近在单个掺杂纳米晶研究中发现, Mn 离子的发光范围可从绿光变到红光^[6]。在图 1 所示的发射光谱中可以看到, 在相同的浓度下, 量子点的发光在 Zn/In 的量比为 1:1 时最强, 而在 Zn/In 的量比为 10:0 时最弱。通过优化 Mn 离子的掺杂浓度 (2% ~ 5%), 我们获得了发光效率约为 30% 的 Mn: Zn-In-S 量子点。

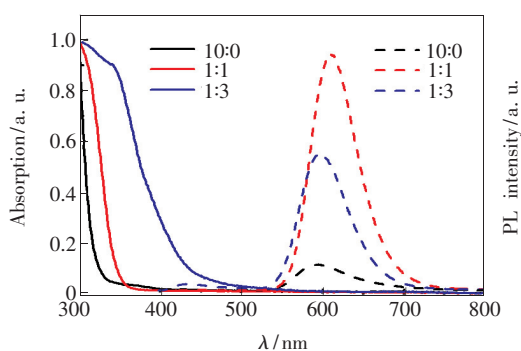


图 1 不同组分的 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收和光致发光光谱

Fig. 1 Absorption (solid lines) and photoluminescence (PL) spectra (dashed lines) of Mn: Zn-In-S QDs with various Zn/In molar ratios of 10:0 (black lines), 1:1 (red lines), and 1:3 (blue lines) in chloroform.

发光量子效率最大的 Mn: Zn-In-S 量子点的透射电镜照片如图 2 所示。Mn: Zn-In-S 量子点呈球形, 分布很均匀, 平均直径约为 3.6 nm。图 2(b) 的高分辨透射电镜照片证实量子点具有很好的结晶性。另外, 我们也测量了其他 2 个掺杂量子点的晶粒尺寸, 其平均晶粒尺寸在 3 ~ 4 nm 之间。因此, 图 1 中 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收带隙变化主要是由于组分改变引起的。

图 3 给出了不同 Zn/In 量比的 Mn: Zn-In-S 量子点的荧光衰减曲线。利用三指数函数^[5,10]:

$$I(t) = \gamma_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (1)$$

对衰减曲线进行拟合, 其中 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 是时间常

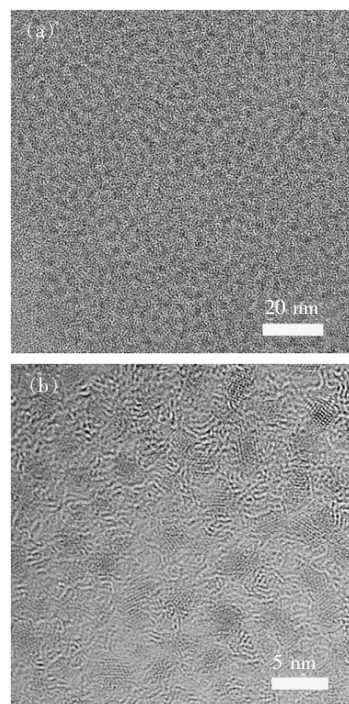


图 2 Mn: Zn-In-S 量子点的低放大倍数 (a) 和高放大倍数 (b) 透射电镜照片

Fig. 2 Typical TEM images of Mn: Zn-In-S QDs under low (a) and high (b) magnifications

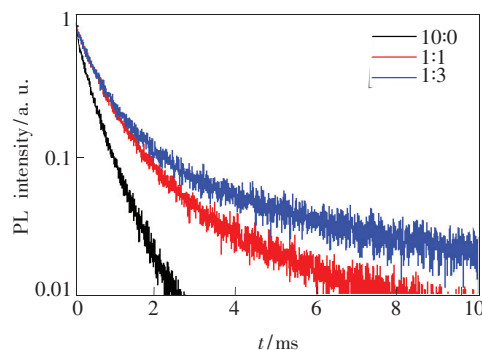


图 3 不同组分的 Mn: Zn-In-S 量子点的荧光衰减曲线
Fig. 3 Photoluminescence decay curves of Mn: Zn-In-S QDs with different Zn/In molar ratios

数, A_1 、 A_2 和 A_3 是寿命分量的归一化振幅。Mn: Zn-In-S 量子点的平均荧光寿命可用下面的公式计算:

$$\tau_{AV} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3), \quad (2)$$

计算得到 Zn/In 量比为 10:0、1:1 和 1:3 的 Mn: Zn-In-S 量子点的平均荧光寿命分别为 0.53, 1.43, 2.14 ms, 其他参数 τ_1 、 A_1 、 τ_2 、 A_2 、 τ_3 和 A_3 列于表 1。可以看出, Mn 离子在 Zn-In-S 纳米晶基质中的荧光寿命明显长于在 ZnS 和 CdS 纳米晶基质中的荧光寿

命^[5,10]。另外,可以看到 Mn: Zn-In-S 量子点的荧光寿命随着 Zn/In 量比的减小而增加。

表 1 不同 Zn/In 量比的 Mn: Zn-In-S 量子点的荧光衰减曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of photoluminescence decay curves for Mn: Zn-In-S QDs with different Zn/In molar ratios

Zn/In	τ_1/ms	A_1	τ_2/ms	A_2	τ_3/ms	A_3	τ_{AV}/ms
10:0	0.08	0.10	0.32	0.66	0.79	0.24	0.53
1:1	0.35	0.39	0.76	0.53	3.11	0.08	1.43
1:3	0.30	0.38	0.79	0.50	3.98	0.10	2.14

不同反应温度下的 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收和发光光谱如图 4 所示。从图中可以看出,在 200 °C 下注入 Zn 储备液,获得的 Mn: Zn-In-S 量子点的发光峰波长为 609 nm。当反应温度升高到 230 °C 时,量子点的发光增强,但发光峰波长没有变化。继续升高反应温度到 260 °C,量子点的发光开始变弱。这表明在 230 °C 注入 Zn 储备液可获得发光效率较高的 Mn: Zn-In-S 量子点。此外,不同温度下合成的 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收带边向长波方向移动了几个纳米,表明它们的组分或尺寸发生了轻微变化。

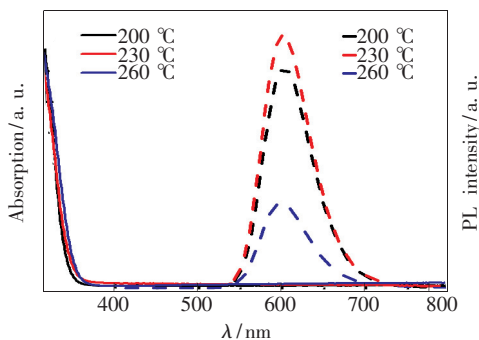


图 4 不同反应温度下的 Mn: Zn-In-S 量子点的吸收和发光光谱

Fig. 4 Absorption and photoluminescence spectra of Mn: Zn-In-S QDs at various reaction temperatures

为了分析发光机理,我们在 80 ~ 300 K 温度范围测量了 Mn: Zn-In-S 量子点的发光光谱,如图 5 所示。从图中可以看到,Mn: Zn-In-S 量子点的发光随着温度的升高而逐渐减弱,这种发光强度随温度升高而热猝灭的现象来源于光激发的载流子的热离化^[12]。同时,随着温度从 80 K 升高到 300 K,量子点的发光峰位蓝移约 40 meV,同时发光峰的峰宽明显加宽。对于本征半导体 CdSe 量子点,其发光峰值能量随着温度的升高而红移^[12]。同 Mn 掺杂的量子点类似,Mn 离子在 Zn-In-S 量子点中的发光也随着温度的升高而明显蓝

移,这是由于低温下基质的晶格收缩所引起的^[12]。

Mn²⁺: Zn-In-S 量子点的发光具有如下特点:(1)随着组分的改变而没有明显的峰值移动;(2)具有毫秒量级长的荧光寿命;(3)随着温度的升高,其发光峰值能量蓝移。因此,这种发光可以归结为 Mn²⁺ 离子在 Zn-In-S 合金量子点的发光。其发光过程可以理解为当光激发掺杂量子点时,电子从价带激发到导带而形成激子。激子通过能量传递过程将能量转移给 Mn²⁺ 离子。Mn²⁺ 离子通过辐射复合产生橘黄色的发光。一般认为 Mn²⁺ 离子发光来源于 Mn²⁺ 的⁴T₁ 能级到⁶A₁ 能级的辐射复合^[1]。

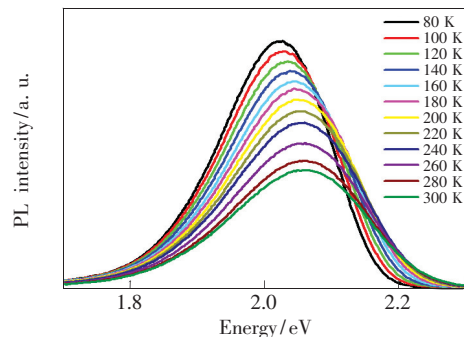


图 5 80 ~ 300 K 温度范围内的 Mn: Zn-In-S 量子点的发光光谱,激发波长为 325 nm。

Fig. 5 Photoluminescence PL spectra of Mn: Zn-In-S QDs from 80 to 300 K under 325 nm excitation

4 结 论

Mn 掺杂的 Mn: Zn-In-S 三元合金量子点具有大的斯托克斯位移和毫秒量级的长的荧光寿命。变温光谱实验证实其发光峰随着温度的升高而明显蓝移,并伴随发光线宽加宽。这些发光特性表明,Mn: Zn-In-S 量子点的发光来源于掺杂的 Mn²⁺ 离子能级之间的辐射复合。可以预计,这种 Mn 掺杂的高效发光量子点有望在量子点 LED 和生物医学荧光标识等领域得到应用。

参 考 文 献:

- [1] Bhargava R, Gallagher D, Hong X, *et al.* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72(3):416-419.
- [2] Pradhan N, Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: Control of optical performance via greener synthetic chemistry [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(11):3339-3347.
- [3] Yuan X, Zheng J J, Zen R S, *et al.* Thermal stability of Mn^{2+} ion luminescence in Mn-doped core-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1):300-307.
- [4] Beaulac R, Archer P I, Ochsenbein S T, *et al.* Mn^{2+} -doped CdSe quantum dots: New inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(24):3873-3891.
- [5] Cao S, Zheng J J, Zhao J L, *et al.* Highly efficient and well-resolved Mn^{2+} ion emission in MnS/ZnS/CdS quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(14):2540-2547.
- [6] Hazarika A, Layek A, De S, *et al.* Ultranarrow and widely tunable Mn^{2+} -induced photoluminescence from single Mn-doped nanocrystals of ZnS-CdS alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(26):267401-1-4.
- [7] Lin J, Zhang Q, Le W, *et al.* Atomically precise doping of monomanganese ion into coreless supertetrahedral chalcogenide nanocluster inducing unusual red shift in Mn^{2+} emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(12):4769-4779.
- [8] Zhang W J, Lou Q, Ji W Y, *et al.* Color-tunable highly bright photoluminescence of cadmium-free Cu-doped Zn-In-S nanocrystals and electroluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(2):1204-1212.
- [9] Yuan X, Hua J, Zen R, *et al.* Efficient white light emitting diodes based on Cu-doped Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(43):435202-1-6.
- [10] Zheng J J, Yuan X, Ikezawa M, *et al.* Efficient photoluminescence of Mn^{2+} ions in MnS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(39):16969-16974.
- [11] Manna G, Jana S, Bose R, *et al.* Mn-doped multinary CIZS and AIZS nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3(18):2528-2534.
- [12] Chen X H, Yuan X, Hua J, *et al.* Shell-dependent thermal stability of CdSe core/shell quantum dot photoluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(9):1051-1057 (in Chinese).



陈肖慧(1964 -),女,浙江宁波人,教授,1989年于吉林大学获得硕士学位,主要从事纳米发光材料方面的研究。

E-mail: hxc_006@163.com