中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 5 期: 834 ~ 839
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶的无膦法制备和光学性质

申怀彬[①], 赵慧玲[②], 王洪哲[②], 刘成柏[①], 邢茗[①], 齐晓娟[①], 李林松[②*], 陈霞[①*]

① 吉林大学生命科学学院, 长春 130021
② 河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004
*通讯作者, E-mail: bbbbz@163.com; lsli@henu.edu.cn

收稿日期: 2010-04-14; 接收日期: 2010-06-03
doi: 10.1360/032010-290

摘要 以溶于十八烯的 Se 作为 Se 前驱体, 在无膦条件下制备得到了具有较高量子产率的 Mn:ZnSe 纳米晶. 为了进一步提高纳米晶的稳定性和发光强度, 运用外延生长的方法进行 ZnS 壳层包覆并得到了具有核-壳结构的 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶. X 射线衍射、透射电子显微镜及吸收和荧光光谱测试结果表明, 该方法合成的 Mn:ZnSe 纳米晶以及核-壳结构 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶均为闪锌矿结构, 具有良好的单分散性, 包覆 ZnS 外壳层后量子产率可达到 60%以上. 此外, 对 ZnS 壳层厚度和 Mn^{2+}的掺杂量对 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶发光强度的影响及发光机制也进行了初步讨论.

关键词
无膦法
纳米晶
Mn:ZnSe/ZnS
发光性质

1 引言

近年来, 有关半导体纳米晶的合成和光学性质研究引起了人们广泛的关注并迅速发展成为非常活跃的研究领域[1~10]. 1994 年 Bhargava 等[11]首次报道了在 ZnS 纳米晶中掺入一定量的 Mn^{2+}得到了一种掺杂半导体纳米晶材料 Mn:ZnS, 由顺磁性的 Mn^{2+}离子部分替代 II-VI 族半导体中的非磁性离子形成了一种新型的被称为稀磁半导体纳米晶(dilute magnetic semiconductor nanocrystal, DMSNC)的半导体材料. 这种掺杂体系具有特殊的光学和磁光效应, 在半导体器件上具有很高的应用价值, 也可被广泛地应用于光学、生物学、医学、太阳能光伏电池等多个领域[12~19]. 由于半导体纳米晶可以作为能量(如光能)的收集介质, 并通过能量传递的方式激发掺杂离子, 因此具有紫外吸收特性的宽带隙纳米晶, 如 ZnS 和 ZnSe 就成为理想的掺杂对象. 最近一些小组报道了 Mn 掺杂 ZnSe 纳米晶相关研究结果[12~14]. 但值得注意的是, 在非水相合成 ZnSe 时通常使用三辛基膦(TOP)或三辛基氧膦(TOPO)等作为 Se 的溶剂, 这种使用含膦化合物的方法存在毒性大、稳定性差、价格昂贵等缺点, 且对合成条件有严格的要求(大都需要在手套箱中操作)[20~23]. Mn 掺杂 ZnSe 纳米晶的制备也受此影响, 基本都采用类似的含膦合成路线. 因此, 寻找一种针对高质量稀磁半导体纳米晶的更为经济、"绿色"的无膦合成方法不但具有较高的科学意义, 同时也具有一定的应用价值. 另外, 以往类似研究中, 对于掺杂量的不同对纳米晶性质的影响研究很少, 在掺杂纳米晶的基础上更进一步地利用能级匹配关系选择合适的无机材料进行表面修饰以提高荧光效率的研究则更为少见. 本文中我们首先采用一种无膦的合成方法直接制备了 Mn:ZnSe 纳米晶, 进而利用宽带隙的 ZnS 作包覆层形成 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶, 通过对产物形貌及光学性质的相关表征, 初步探讨

了掺杂离子浓度和壳层厚度对纳米晶光谱特性的影响.

2　实验部分

2.1　试剂

十八烯(99%)购自 SIGMA-ALDRICH. 氧化锌(99.9%)、单质硫(99.9%)、油酸(90%)购自 ALFA-AESAR. 单质硒、氯化锰、硬脂酸钠、液体石蜡、十八胺(均为分析纯)购自北京化学试剂公司. 正己烷和甲醇(均为分析纯)购自洛阳市化学试剂厂.

2.2　仪器

X 射线粉末衍射谱所用仪器为荷兰 Philips 的 X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(X 射线源为 Cu Kα 射线, 波长为 0.154 nm). 透射电子显微镜为日本电子 JEM-2010 型, 加速电压 200 kV. 紫外-可见吸收光谱及荧光光谱所用仪器为美国 Ocean Optics 公司的 PC2000-ISA 型光谱仪, 波长范围为 190~880 nm. 紫外-可见吸收光谱所用光源为氙灯, 波长范围 200~900 nm. 发射荧光光谱采用波长 365 nm 光激发. 量子产率以罗丹明 590 的甲醇溶液(量子产率为 95%)作为标准参考样品. 所有测试均在室温下进行.

2.3　Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构的合成

硬脂酸锰的合成: 将 10 mmol 氯化锰和 20 mmol 硬脂酸钠分别溶于 20 mL 水和 100 mL 甲醇中, 接着把氯化锰水溶液缓慢加入到硬脂酸钠甲醇溶液中并不停搅拌, 然后用甲醇反复洗涤沉淀, 烘干后得到银白色硬脂酸锰粉末.

前驱体溶液的配制: 将 2.4 mmol(0.188 g)单质硒, 7.2 mmol(1.94 g)十八胺和 18 mL 十八烯混合加入到 50 mL 三颈瓶中, 220 ℃下加热 3 h, 得到淡黄色 Se 前驱体溶液. 2 mmol 硫和 20 mL 十八烯混合加入到 50 mL 三颈瓶中, 在氮气保护条件下搅拌加热至 150 ℃, 待硫粉完全溶解后, 冷却备用. 将 4 mmol 的氧化锌与 8 mmol 油酸混合加入到 20 mL 液体石蜡中, 在氮气保护条件下搅拌并加热至 310 ℃, 直至得到无色透明的锌前驱体溶液.

Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶的制备: 取 0.0267 g(0.04 mmol)硬脂酸锰粉末, 2 mmol (0.54 g)十八胺, 6 mL 液体石蜡混合后放入 50 mL 三颈瓶中, 氮气环境下加热到 100 ℃, 30 min 后迅速升温到 300 ℃并注入 2 mL(0.1 M)Se 前驱体溶液, 随后注入 0.5 mL(0.2 M)锌前驱体, 反应温度降低至 260 ℃并在此温度反应 60 min 后再次降温到 200 ℃并滴加 1 mL(0.2 M)锌前驱体, 然后升温到 260 ℃反应 30 min 后即得 Mn:ZnSe 纳米晶核. 将此 Mn:ZnSe 纳米晶溶液降温到 240 ℃后参照文献[24]中报道的原子层外延生长法, 即分别注入 Zn 和 S 的前驱体以制备 ZnS 包覆壳层, 反应温度的降低可以抑制 ZnSe 的形成而有利于 ZnS 壳层的生长. Zn 和 S 前驱体溶液的注入间隔为 10 min, 每完成一次 Zn 和 S 前驱体的注入即认为形成一层 ZnS 包覆层. 壳层生长结束后继续在 180 ℃下回流 1 h 即得最终产物. 在纳米晶的合成过程中, 分步取样对产物的吸收光谱和荧光光谱性质进行测试.

3　结果与讨论

图 1 中(a)和(b)分别是硬脂酸锰与 Se 前驱体溶液及锌前驱体溶液在 260 ℃下反应 30 min 所得 Mn:ZnSe 纳米晶以及包覆三层 ZnS 壳层后所得 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶的 XRD 图谱. 图中, 底部的参考线为闪锌矿结构 ZnSe 的标准衍射峰位及相对强度示意图(JCPDS 80-0021), 顶部的参考线为闪锌矿结构 ZnS 的标准衍射峰位及相对强度示意图(JCPDS 05-0566). 从曲线 1(a)可以看出, 对应产物的 3 个最强衍射峰位于 27.4°, 45.6°, 54.0°, 分别对应于闪锌矿结构 ZnSe 的(111), (220)和(311)晶面, 这表明在反应过程中, 硬脂酸锰、Zn 和 Se 前驱体形成了 Mn:ZnSe

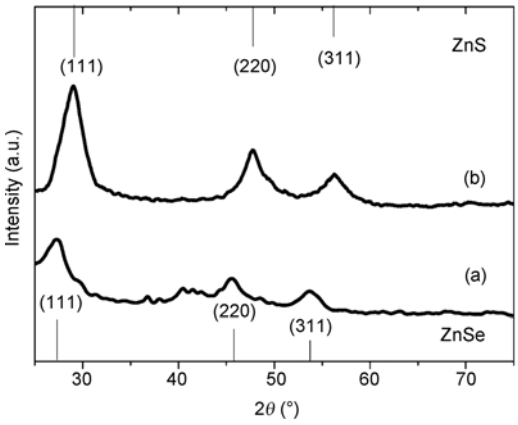


图 1　Mn:ZnSe 纳米晶(a)和 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶(b)的 XRD 图谱

纳米晶核, 即得到了 Mn 掺杂的 ZnSe 纳米晶, 由于 Mn 的掺杂量小, Mn:ZnSe 纳米晶的 XRD 图谱仍表现为 ZnSe 的衍射特征, 但 Mn:ZnSe 的形成可从产物的荧光光谱中得到证实. 曲线(b)所示为最终产物 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶的 XRD 图谱, 其 3 个最强衍射峰分别位于 28.5°, 47.5°, 56.2°, 依次对应于闪锌矿结构 ZnS 的(111), (220)和(311)晶面. 与 Mn:ZnSe 纳米晶衍射峰相比, Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶衍射峰峰位向大角度 ZnS 晶型移动, 这是由于 ZnS 壳层的包覆使得最终产物 Mn:ZnSe/ZnS 具有 ZnS 的晶体特征. 另外, ZnS 壳层是利用外延生长方法在 Mn:ZnSe 纳米晶核表面进行包覆, 因此 Mn:ZnSe/ ZnS 核-壳结构纳米晶和 Mn:ZnSe 纳米晶核的最强衍射峰相互对应, 其结构仍为立方闪锌矿结构. 同时, 我们从图 1(a)和(b)可清楚地看到由于 Mn:ZnSe 与 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶粒径较小, 因此衍射峰产生了明显的宽化现象. 通过对比图 1 中的两条曲线可知, 包覆 ZnS 壳层后所得最终产物的衍射峰明显变窄, 由此可进一步说明 ZnS 生长在了 Mn:ZnSe 晶核的表面, 导致了纳米晶粒径的增大.

从 XRD 图谱中衍射线的宽化程度, 根据谢乐公式 $R = k\lambda/B\cos\theta$ 可以计算纳米晶的平均粒径, 式中 λ 为 Cu Kα 的波长, $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$=0.154 nm; B: 晶粒变小引起的衍射峰的宽化(单位为 Rad); k 为一个常数, 具体数值与宽化度的定义有关, 若 B 用衍射峰半高宽进行计算, 则 k = 0.89. 据此得到 Mn:ZnSe 纳米晶粒径为 4.5 nm, Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶粒径为 6.8 nm.

图 2 所示为所得纳米晶的透射电子显微镜照片. 由图 2(a)中所示 Mn:ZnSe 纳米晶的结果可知, 制备得到的 Mn:ZnSe 具有很好的单分散性, 其粒径在 5.0 nm 左右; 图 2(b)则显示包覆了三层 ZnS 壳层的 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶的粒径可达到 7.0 nm 左右, 而且仍然保持了良好的分散性和均一性, 这也与依据 XRD 图谱计算得到的结果基本一致, 因此采用文中无膦路线制得的 Mn:ZnSe 纳米晶和 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶均达到了采用 TBP/ TOP 的方法合成纳米晶的结晶质量和单分散性[12~14]. 图 2(c)是所得 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳纳米晶的高分辨像, 由图可知, 所得核-壳结构纳米晶的晶格比较完整, 并没有出现明显的晶格缺陷, 表明 ZnS 壳层是以外延生长的方式包覆在 Mn:ZnSe 晶核上, 图中所示晶格条纹间距为 0.32 nm, 对应于闪锌矿结构 ZnS 纳米晶的(111)面.

我们进一步从光谱特性的角度对掺杂及复合纳米晶进行表征. 图 3 给出了 Mn:ZnSe 纳米晶及具有不同 ZnS 壳层数量的 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶的紫外-可见吸收和荧光光谱. 一般情况下, 对于中心离子掺杂的半导体, 其荧光激发有两个渠道: 一是间接激发, 先将基质的电子激发到激发态能级, 然后能量再由基质传递给发光中心离子而发光; 另一渠道是直接激发发光中心离子的能级. 图 3 中所示吸收光谱图显示, 产物吸收峰最大位于 414 nm, 而其荧光发射则处于 580~600 nm 之间, 因此我们可以判定产物的荧光不是本征发射而是掺杂发光, 即间接激发产生的荧光发射. 同时, 随着后期加入 Zn^{2+}离子量的增加, 粒子尺寸增大, 产物的吸收带边产生了红移. 产物的发射荧光峰具有良好的对称性, 其半高宽约为 55 nm, 这说明制备的纳米粒子粒径均一, 这与透射电子显微镜观察结果相一致.

在制备 Mn:ZnSe 纳米晶过程中我们发现, 在注入锌前驱体后, 反应 60 min 后形成的 Mn:ZnSe 晶核并没有明显的荧光峰. 而当温度降低到 200 ℃, 再次加入锌前驱体后, 随着温度逐渐升高, Mn:ZnSe 晶核

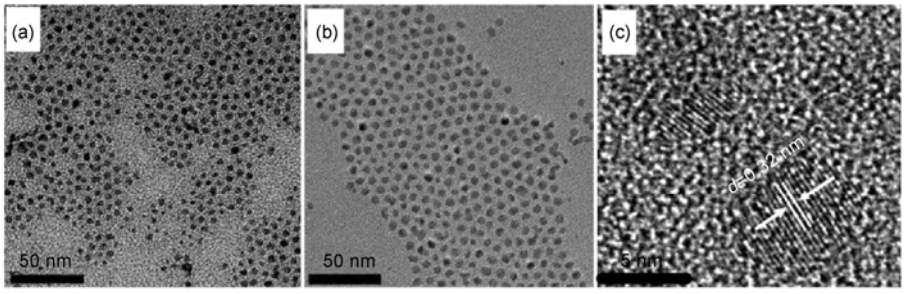


图 2 Mn:ZnSe 纳米晶(a)和 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶(b)的透射电子显微镜照片以及 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶高分辨图像(c)

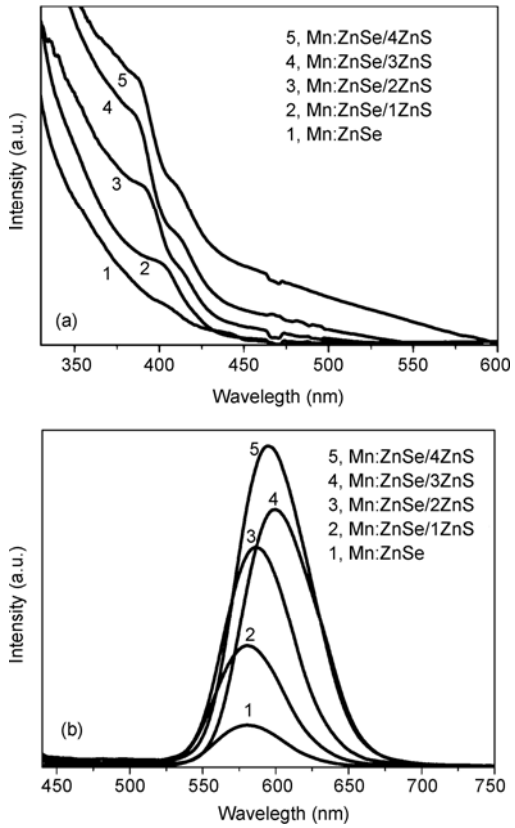


图 3　具有不同 ZnS 壳层的 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶的紫外-可见吸收(a)和荧光光谱(b). 激发波长: 365 nm

开始长大, 260 ℃时开始在 581 nm 出现荧光峰, 但量子产率仅为 5%, 随着在 260 ℃下生长时间的延长, 量子产率逐渐增加, 反应 30 min 后, 再继续延长反应时间产物荧光几乎不再变化. 我们认为, 这是由于再次加入锌前驱体后, Zn^{2+}与 Mn:ZnSe 溶液中过量的 Se^{2-}反应并且以溶液中的 Mn:ZnSe 纳米粒子为核进行生长, 最终形成中心掺杂的 Mn:ZnSe 纳米晶. 随着反应时间增加, 溶液里面的 Se 前驱体逐渐耗尽, 纳米晶不再长大, 因此产物的荧光峰位和荧光强度不再发生变化. 而形成的 Mn:ZnSe 中 Mn^{2+}的 d 轨道能级发生分裂, 在 ZnSe 的导带和价带之间形成分裂能级. ZnSe 基质吸收能量后, 价带上的电子跃迁到导带, 然后弛豫到 Mn^{2+}的 d 轨道分裂能级, 并在 d 轨道分裂能级上面复合而产生发光, 也就是发生 $^4T_1$ 到 $^4A_1$ 跃迁, 这是 Mn:ZnSe 的光谱特性区别于 ZnSe 的主要原因[13, 14]. 随着 ZnSe 厚度的增加最终可使 Mn:ZnSe 纳米晶量子产率达到 20%. 图 3 中的荧光光谱显示, 包覆一层 ZnS 后 Mn:ZnSe/ZnS 纳米晶的发光强度较单纯的 Mn:ZnSe 纳米晶有明显增强, 几乎达到包覆前的 2 倍. 随着 ZnS 壳层逐渐增厚, 发光逐渐增强, 量子产率也随之增大, 包覆 3 层后产物的发光达到最强, 量子产率可达 60%, 若 ZnS 壳层继续增加, 其发光强度反而开始减弱. 我们认为, 对于 Mn:ZnSe 纳米晶, 其粒子内分布的 Mn^{2+}距离表面猝灭中心较近, 发光很容易被猝灭, 因此发光强度较弱. 随着 ZnS 壳层的包覆和逐渐增厚, 使得 Mn:ZnSe 纳米晶的表面缺陷减少, 因此也减少了无辐射跃迁的途径. 另外, 由于 ZnS 的带隙较大, 形成的 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构具有可以有效地将载流子限域在 Mn:ZnSe 晶核中(形成"Type-I"结构)[25], 这样 ZnSe 基质和 ZnS 壳层吸收的能量能够很好地转移到 Mn^{2+}分裂能级, 从而有效增强荧光发射. 另一方面, 随着 ZnS 壳层的继续增加, 当包覆 4 层后, 对发光不利的因素逐渐占了优势, 即过多的 ZnS 包覆层反而影响了 Mn:ZnSe 对激发光的吸收, 而较厚的 ZnS 包覆层会在 Mn:ZnSe/ZnS 的表面形成新的缺陷态, 使得 Mn^{2+}的发光减弱. 这表明 ZnS 壳层厚度的选择有一定的范围, 并不是越厚越好. 此外, 随着 ZnS 壳层的增加可以看到相应的荧光峰位也发生不断红移, 整个过程的最大红移幅度达 20 nm, 这是由于 ZnS 包覆层的增加使得纳米晶的粒径增大所导致的量子尺寸效应弱化所造成的.

实验过程中, 我们又进一步研究了发光中心离子 Mn^{2+}含量对 Mn:ZnSe 纳米晶核发光强度的影响, 如图 4 所示. 由图可以看出, 发光中心离子 Mn^{2+}在 Mn:ZnSe 中摩尔含量为 20%(Mn:ZnSe 纳米晶中 Mn/Mn+Zn 的比值)时, Mn:ZnSe 纳米晶的发光强度最

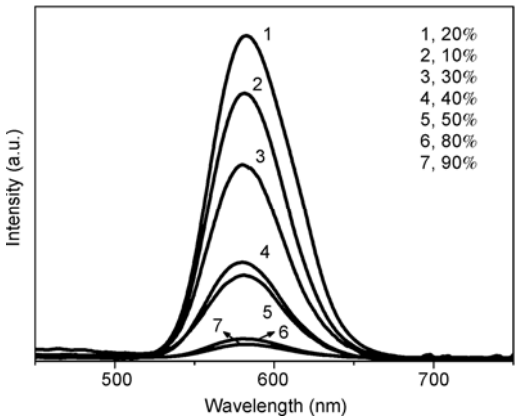


图 4　Mn:ZnSe 中不同 Mn 掺杂量的荧光光谱图. 激发波长: 365 nm

大, 如果继续增大 Mn^{2+}的含量, 将导致 Mn:ZnSe 纳米晶发光强度降低. 这也进一步说明 Mn:ZnSe 纳米晶的荧光发光属于间接激发.

4 结论

本文中, 我们在有机相无膦体系中采用 Se-ODE 作为 Se 前驱体, 低温合成了 Mn^{2+}掺杂的 Mn:ZnSe 纳米晶. 为了提高产物的稳定性和发光强度通过包覆宽带隙材料 ZnS 作为壳层得到的 Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶, 其量子产率可达 60%. 与 ZnSe 纳米晶相比(其荧光范围 400~450 nm), Mn:ZnSe/ZnS 核-壳结构纳米晶其发光范围可扩展到 570~600 nm 的可见光区范围内. 此合成路线中, 使用了廉价、低毒、低污染的前驱体, 这在能源、生物标记等实际应用方面有着很好的前景.

致谢 本工作得到河南省创新型科技人才队伍建设工程(084200510013)和教育部留学回国人员科研启动基金(2008-890)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2001, 295: 2425–2427
2 Peng P, Milliron DJ, Hughes SM, Johnson JC, Alivisatos AP, Saykally RJ. Femtosecond spectroscopy of carrier relaxation dynamics in type II CdSe/CdTe tetrapod heteronanostructures. *Nano Lett*, 2005, 5: 1809–1813
3 Medintz IL, Uyeda HT, Goldman ER, Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater*, 2005, 4: 435–446
4 Gur I, Fromer NA, Geierand ML, Alivisatos AP. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. *Science*, 2005, 310: 462–465
5 Coe S, Woo WK, Bawendi M, Bulović V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 2002, 420: 800–803
6 Kazes M, Lewis DY, Ebenstein Y, Mokari T, Banin U. Lasing from semiconductor quantum rods in a cylindrical microcavity. *Adv Mater*, 2002, 14: 317–321
7 Talapin DV, Murray CB. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 2005, 310: 86–89
8 Han MY, Gao XH, Su JZ, Nie SM. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nature Biotech*, 2001, 19: 631–635
9 Shen HB, Wang HZ, Tang ZJ, Niu JZ, Lou SY, Du ZL, Li LS. High quality synthesis of monodisperse zinc-blende CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals with a phosphine-free method. *CrystEngComm*, 2009, 11: 1733–1738
10 Shen HB, Wang HZ, Li XM, Niu JZ, Chen X, Li LS. Phosphine-free synthesis of high quality ZnSe, ZnSe/ZnS, and Cu-, Mn-doped ZnSe nanocrystals. *Dalton Trans*, 2009, 10534–10540
11 Bhargava RN, Gallagher D. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 416–419
12 Pradhan N. Goorskey D, Thessing J, Peng X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17586–17587
13 Pradhan N, Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: Control of optical performance via greener synthetic chemistry. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3339–3347
14 Pradhan N, Battaglia DM, Liu Y, Peng X. Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels. *Nano Lett*, 2007, 7: 312–317
15 Yang H, Holloway PH. Electroluminescence from hybrid conjugated polymer-CdS:Mn/ZnS core/shell nanocrystals devices. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 9705–9710
16 Gao J, Li L, Ho PL, Mak GC, Gu H, Xu B. Combining fluorescent probes and biofunctional magnetic nanoparticles for rapid detection of bacteria in human blood. *Adv Mater*, 2006, 18: 3145–3148
17 Felser C, Fecher GH, Balke B. Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 668–699
18 Zhou Y, Li Y, Zhong H, Hou J, Ding Y, Yang C, Li Y. Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped $CdSe_xTe_{1-x}$ nanocrystal**.** *Nanotechnology*, 2006, 17: 4041–4047

19 李瑞, 钟海政, 张泽朋, 杨春和, 李永舫. 胶体法制备 Mn^{2+}掺杂 II-VI 族稀磁性半导体纳米晶体材料的研究进展. 化学通报, 2007, 8: 564–570

20 李鸿程, 周群芳, 刘伟, 闫兵, 赵一兵, 江桂斌. 量子点毒性效应的研究进展. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38: 396–403

21 Colvin VL, Schlamp MC, Allvisatos AP. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, 370: 354–357

22 Klimov VI, Mikhailovsky AA, Xu S, Malko A, Hollingsworth JA, Leatherdale CA, Eisler H, Bawendi MG. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 2000, 290: 314–317

23 Lee J, Sundar VC, Heine JR, Bawendi MG. Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites. *Adv Mater*, 2000, 12: 1102–1105

24 Li JJ, Wang YA, Guo W, Keay JC, Mishima TD, Johnson MB, Peng XG. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12567–12575

25 Danek M, Jensen KF, Murray CB, Bawendi MG. Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe. *Chem Mater*,1996, 8: 173–180

Phosphine-free synthesis and optical properties of Mn:ZnSe/ZnS core/shell nanocrystals

SHEN HuaiBin[1], ZHAO HuiLing[2], WANG HongZhe[2], LIU ChengBai[1], XING Ming[1], QI XiaoJuan[1], LI LinSong[2] & CHEN Xia[1]

1 College of Life Science, Jilin University, Changchun 130021, China

2 Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education; HenanUniversity, Kaifeng 475004, China

Abstract: High quality Mn:ZnSe/ZnSe nanocrystals were successfully synthesized using an environmentally friendly method. Selenium powder was dissolved directly into octadecene to form Se precursor without the assistance of phosphine complexes. To improve the quantum yield (QY) and stability of as-synthesized nanocrystals, ZnS shell was introduced by epitaxy growth technique to form Mn:ZnSe/ZnS core-shell nanocrystals. Absorption spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, X-ray diffaraction, and transmission electron microscopy were used to characterize the property and structure of as-synthesized nanocrystals. The results demonstrated that both Mn:ZnSe and Mn:ZnSe/ZnS have a good monodispersity with cubic zinc blende structures. The PL QY of as-synthesized Mn:ZnSe/ZnS nanocrystals could reach as high as 60%. The fundamental mechanism and effects of ZnS shell thickness and Mn^{2+} dopant concentration on the PL emission were also discussed preliminarily.

Keywords: phosphine-free method, nanocrystal, Mn:ZnSe/ZnS, optical properties