

过渡金属 Mn 离子掺杂的半导体纳米晶研究进展*

郑金桔^{1,2}, 曹 盛², 黄金霞³

(1. 宁波工程学院 机械工程学院; 2. 宁波工程学院材料工程研究所,
浙江 宁波 315016; 3. 白城师范学院, 土木工程学院, 吉林 白城 137000)

摘要:过渡金属掺杂的纳米材料具有高效、稳定和可调谐的可见-近红外发射光谱的特点,尤其是由于大的斯托克斯位移而抑制了发光材料自吸收的问题,已经成为光学材料中一个重要的分支。回顾了关于 Mn 离子掺杂纳米晶研究进展中的几个关键问题。得到晶核掺杂和生长掺杂方式相比于传统的“一锅法”在制备方式更有优势;从回顾关于 Mn 掺杂机理上的各种解释和在宿主纳米晶中引入大量的掺杂剂所面临的困难中,得出要获得掺杂浓度可控的量子点需要考虑纳米晶表面自清洁效应,纳米晶形状、晶体结构、晶面、表面活性剂以及 Mn 离子与宿主阳离子的尺寸差别引入的晶格压力等关键因素;利用理论和实验深刻解释了 Mn 离子的发光机理,指出宿主到 Mn 离子的高能量转移速率是获得高效的 Mn 离子发光的关键因素。通过对掺杂量子点的制备、掺杂机理以及发光机理的综合探讨,为制备掺杂浓度和掺杂位置可控的光学性能优良的掺杂量子点方面的研究提供参考。

关键词:掺杂;半导体纳米晶;掺杂纳米晶;光学性能

中图分类号:TM23

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2012)04-0082-06

量子点具有激发光谱宽且连续分布、发射光谱窄而对称、颜色可调、光化学稳定性高、荧光寿命长等优越的荧光特性,是一种理想的荧光探针。自从 20 世纪 80 年代 Ekimov^[1]和 Brus^[2]分别在玻璃基质和胶体溶液中发现量子点以来,由于上述独特的性能,量子点已经成为人们当前纳米科学与纳米技术研究领域的热点之一^[3-6]。与金属材料相比,半导体纳米晶由于其显著的量子限域效应^[7],广泛应用于催化^[8-9]、光电子器件^[10-12]、太阳能电池^[13-14]、药物传送和生物诊断^[15]等不同领域。要实现其应用目的,制备高质量的纳米材料是前提因素。到目前为止,人们仍主要致力于半导体纳米晶光学性质的基础研究。

在宿主半导体的晶格上引入有光学活性的掺杂剂(如过渡金属离子),来修饰其性能已经成为半导体研究领域中非常活跃的一个分支^[3,16]。通过 Mn、Cu 掺杂可以获得一系列从红外到可见的光致发光颜色。另外相对于非掺杂量子点,杂质发射的重要特征就是能量相对于宿主的带隙发生了红移,大大增加了斯托克斯位移量,从而减少了发光材料自吸收的问题,特别适用于大功率发光器件上。同时,研

究表明,掺杂发光材料相比于非掺杂材料具有更高的光化学和热稳定性,并且用 ZnS, ZnSe 等宿主材料代替目前应用最广泛的含镉材料,避免了重金属镉对环境的污染^[17-20]。本文将从掺杂量子点的制备,掺杂过程机理以及该体系光学性能研究进展的 3 个方面回顾该领域的发展现状和面临的挑战。

1 掺杂纳米晶的合成进展

在 1994 年, Bhargava^[21]等首先报道了 Mn 掺杂的 ZnS 纳米晶的发光(PL)特性,发现其发光量子效率(QY)达到了 18%,远远地大于相应的体材料,而且 Mn 离子的荧光寿命从毫秒缩短到了纳秒量级,从此引起了人们对掺杂纳米材料的发光性质及其在发光显示、传感器以及生物荧光标记等应用的极大研究热情。

几年之后, Norris 等人^[4]用高温胶体合成法,将 Mn 和 Zn 的前驱体液放入反应瓶中,通入氩气,在一个较高的温度注入 Se 的前驱体液来获得 Mn 掺杂 ZnSe 纳米晶,该掺杂纳米晶光致发光(PL)效率(OY)为 22%。在优化了合成条件的情况下,尽管带边激子发射仍然存在,但 Mn 离子发射在 PL 光

* 收稿日期:2012-03-23 网络出版时间:2012-07-04 11:15:00

资助项目:国家自然科学基金(No. 61106066);宁波市自然科学基金(No. 2011A610094)

作者简介:郑金桔,女,讲师,博士,研究方向为过渡金属掺杂的纳米晶制备及光电子性质。

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120704.1115.201204.82_015.html

谱中已经占主导。随着体系生长的进行,激子发射峰位发生红移,充分证明纳米晶尺寸在持续生长。然而 Mn 离子发射的波长并没有随着生长时间发生移动,从而建立起 Mn 发射与相应的宿主颗粒尺寸不存在明显依赖的关系。

传统的合成掺杂量子点的方式是把基质材料和掺杂离子同时放到反应容器中,这样就导致一方面很难能精确控制掺杂离子在基质材料中的位置,另一方面所得到的掺杂量子点中杂质的浓度远远低于反应原溶液中的离子浓度,甚至是有些粒子中根本没有掺杂离子而是纯的基质材料。为了改变这种现状,Peng 等人^[22]提出成核掺杂路线,首先利用掺杂剂 Mn 和 Se 反应生成 MnSe 晶核,然后再在外面包覆 ZnSe 壳层,利用 Mn 离子的扩散得到了 ZnSe:Mn 量子点,其 PL QY 达到了 50%,并具有很好的光热稳定性。这种方法由于可以确保大部分纳米晶都被掺杂,从而能得到比较纯的杂质发射而被广泛地采用^[19-20,23-25]。

当然,所有这些具有较高量子产率的掺杂纳米晶都要求掺杂剂进入宿主晶格内部。Cao 等人^[26]报道了在核壳结构的纳米晶壳层中引入掺杂离子,即在 CdS 核上包覆 ZnS 层时引入掺杂剂 Mn 离子,得到的 Mn^{2+} 的发射峰位在 600 nm,CdS 的激子发射波长大约在 420 nm。利用这种手段,并加以适当的优化,制备出 Mn 的发射效率可以达到 50% 以上的 CdS/ZnS:Mn 量子点。

除了上述合成手段,其它关于高效稳定的 Mn 掺杂纳米晶合成方法也有报道^[27-32]。最近 Karan 等人^[29]报道了一种具有普适性的纳米晶掺杂方法,利用这种方法,几乎可以实现 Mn、Cu 对所有 II-VI 族半导体纳米晶的掺杂。他们通过生长掺杂方式,使用 MnO 作为掺杂源,成功的实现了对 ZnS, ZnSe, ZnSeS, CdSeS 和 CdZnS 纳米晶的掺杂,并且取得了高效的发射效率(QY 30%~40%)。当然,还有其它关于利用单源前驱体来制备不同类型的掺杂纳米晶的报道。这样看来,在众多科学家的不懈努力下,高效的掺杂纳米晶的合成得到了长足的发展,目前已可以制备出大量具有效率达 50% 的 Mn 掺杂的纳米晶^[28]。

2 掺杂浓度的控制及掺杂机理解释

量子产率高的 Mn 发射是来源于孤立的 Mn 离子,随着 Mn 离子浓度的增加,由于 Mn-Mn 离子对的相互作用^[33],Mn 的发射效率就会下降。但是,掺

杂是一个统计过程,通过平均掺杂浓度,可以使得每一个宿主纳米晶中至少有一个 Mn^{2+} 。然而,实际情况通常却是大部分宿主纳米晶并没有被掺杂,而另外一部分宿主纳米晶却引入了多个 Mn 离子。因此,为了获得高效的掺杂纳米晶,要保证在每个纳米晶中有掺杂离子,还要将掺杂水平保持在一个较低水平这两方面之间进行权衡^[33]。注意到前面所述的合成方法中,除了文献^[33]外,纳米晶所取得的掺杂水平都很低,通常为 1%~2%,甚至更低,远远低于相应的体材料^[34],这一显著差异在学术界也一直存在争论。通常,纳米晶之所以很难掺杂,是由于其巨大的表面效应,使得纳米材料有很强的自洁净作用。再加上合成掺杂纳米晶时,一般温度都会较高(高于 500 K),这也就使得纳米材料的自洁净效应增强。另外一些例子表明,掺杂能态是一种亚稳态,在通常的合成温度下,Mn 离子存在较大的扩散系数使得其很容易发生表面分离。这种解释的基本思想就是掺杂纳米晶中掺杂剂 Mn 离子很容易被驱逐出去^[16,35],从而达到能量最低状态。但是,也有文献报道即使是在一个较高的温度下,Mn 掺杂纳米晶也表现出很好的稳定性^[17,20,33]。这表明,掺杂纳米晶的亚稳态性并不是造成掺杂浓度较低的唯一原因。

2005 年,Erwin 等人^[3]提出了一种简单的以动力学为基础的掺杂模型。他们假设只要杂质离子能与纳米晶体表面结合并停留一定时间,并且该时间与纳米晶体的生长速率相当,这样就可以实现掺杂。在该模型中,他们认为即使在纳米晶体表面扩散可能发生,杂质在材料内部的扩散不起任何作用。掺杂效果受纳米晶体形状、表面态和表面活性剂 3 方面因素的影响。他们用密度泛函理论计算的结果表明在闪锌矿晶体的(001)晶面上的结合能很大,比该结构其它两个晶面高出 2~10 倍,也比其它两种晶体结构(纤锌矿和岩盐)高很多。该理论成功地解释了 CdSe 不容易掺杂的原因。这一理论的正确性也已为他们制备的对闪锌矿结构的 CdSe 纳米晶体掺杂实验所证实。

最近,人们注意到 Mn^{2+} 离子尺寸(0.85 Å)与 Cd^{2+} (0.95 Å)和 Zn^{2+} (0.75 Å)有较大的不同^[33]。因此, Mn^{2+} 掺杂取代 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的位置的时候将会引入晶格压力。在这里, Mn^{2+} 的尺寸小于 Cd^{2+} 而大于 Zn^{2+} 。因此,Cd 与 Zn 阳离子形成的固溶体 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 合金可以实现对阳离子尺寸的调控来适合 Mn 离子掺杂^[33]。通过这种手段能使 Mn 的掺杂水平达到 8%($x \sim 0.5$)。到目前为止,这也是 Mn

掺杂 II-VI 族半导体纳米掺杂水平中的最高含量。这些结果表明,造成 Mn 掺杂纳米晶困难的最主要原因在于晶格失配所引入的压力^[33],文献[36]中也提及了这一观点。另一个有趣的问题是文献[33]中通过调控合成 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 合金取得最高 Mn 掺杂浓度的纳米晶结构为纤锌矿,从而也打破了之前提到的纤锌矿不适合掺杂 Mn 的说法。这些结果指出,吸附 Mn 离子可能并不是掺杂过程中的决定性步骤。

正如上面所述,典型的 Mn 掺杂是在适当的合成环境下将掺杂剂 Mn 离子引入反应溶液中来进行的。Mn 掺杂半导体纳米晶过程主要包括以下几个步骤:1)晶核生长前掺杂离子的扩散;2)纳米晶核表面对掺杂离子的吸附;3)表面吸附的掺杂离子重新分布;4)不同种类的扩散,由里到外或者由外到里;5)通过控制奥斯特瓦尔斯熟化^[36]或者其它复杂的生长类型^[37-38]让宿主纳米晶继续生长。因此通过上述的掺杂过程可以获得均匀掺杂的纳米晶。

3 掺杂纳米晶的发光机理

掺杂量子点中的 Mn 离子的发光机理如下:在光激发下,宿主材料中的电子由价带被激发到导带,形成激子。激子复合过程主要包括 3 种可能的渠道:1)以辐射复合的形式发光(包括带边 k_r^{QD} , 表面缺陷态 k_r^{trap} 等);2)以发热形式的非辐射复合(包括 $k_{\text{nr}}^{\text{QD}}$, $k_{\text{nr}}^{\text{trap}}$ 等);3)把能量传递给 Mn 离子(包括 k_r^{Mn} , $k_{\text{nr}}^{\text{Mn}}$ 等),如图 1 所示。 k_r^{QD} , $k_{\text{nr}}^{\text{QD}}$ 分别表示宿主材料的带边辐射和非辐射跃迁速率, k_r^{trap} , $k_{\text{nr}}^{\text{trap}}$ 表示宿主材料束缚态到基态的辐射和非辐射跃迁速率, k_{ET} 表示由宿主材料到 Mn 离子的能量传递速率, k_r^{Mn} , $k_{\text{nr}}^{\text{Mn}}$ 分别表示 Mn 离子 ${}^4\text{T}_1$ 到 ${}^6\text{A}_1$ 能级辐射跃迁和非辐射跃迁的速率。

由于带边,表面态以及掺杂能态的衰减渠道的互相竞争,因此最终可能导致量子点的带边、表面缺陷态与掺杂能态的发射同时存在。

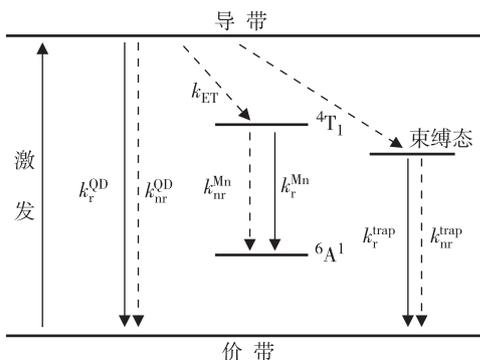


图 1 Mn 掺杂量子点可能的发光弛豫过程示意图

以上不同种类的发射最基本的区别就在于相应的发射寿命。带边的发射寿命是由价带顶(HOMO)和导带底(LUMO)之间的波函数偶极子重叠所决定,所表现出来的典型寿命为 1~30 ns。表面缺陷态的发射寿命通常表现为几个 ns,也就是说,在大多数体系中,要快于带边的去激发。在掺杂体系中 Mn 的发射是由其相应的 3d 多重轨道 d-d 跃迁所致,由于其受离子自旋和轨道跃迁禁戒的影响,因此它的寿命很长,达到毫秒量级。但是,应该注意到,宿主纳米晶将能量转移给 Mn 离子 d 轨道的时间(通常为 ps 量级^[39])要远远小于量子点带边的发射寿命和表面态衰减寿命。如果能量转移速率不快的话,其它去激发渠道比如激子发射和表面衰减将会发生。所以,快的能量转移速率是获得高效的 Mn 离子发射量子效率的绝对关键因素。这使得即使是在纳米晶含有大量表面态的情况下,也可观察到较窄的掺杂 Mn 离子发射光谱^[39]。

上述讨论的是不同发射的相对强度,也就是包含带边、表面缺陷态以及掺杂能态的激发。这些发射可以从相应的速率来进行定量判断。其速率与前面讨论的寿命成反比。例如,在掺杂体系中,在没有其它去激发的情况下,带边和 Mn 的发射强度比基本上就是带边的去激发与 Mn 将能量转移给宿主纳米晶的概率比。因此,这些给定的发射强度比与带边的去激发寿命(1~30 ns)和激子传递能量给 Mn 离子的时间(几个 ps)成反比。所以,在 Mn 掺杂体系中,可以期望带边发射完全淬灭。事实上,低温(小于 10 K)下在适当的掺杂体系中这种情况也是真实存在的。但是,在室温及高温下的真实体系中,除了上述提到的带边发射和通过能量转移形成的 Mn 离子 d-d 转移外,还包含许多不同的去激发途径。最终观察到的发射强度也是相应竞争的结果。此外,这些强度比,特别是带边和 Mn 的发射,强烈地依赖于温度并通常随温度的升高而增强^[32,34]。

对于大多数的 Mn 掺杂 ZnS, CdS, ZnSe 和 CdSe 纳米晶体系,其相应的 Mn 发射性质不依赖于宿主纳米晶的尺寸、形状和种类,最终表现出的发射峰位都在 585 nm^[22],而带边发射却与之相反。与 Mn 离子发射形成鲜明对比的是,其它过渡金属离子光致发光,如 Cu 离子,表现出与给定的宿主纳米晶尺寸可调控的性质。带边发射表现出与纳米晶尺寸相关的性质本质原因在于纳米粒子的量子限域效应。掺杂 Cu 纳米晶的发射包含 Cu 离子 d 轨道与宿主能级,所以表现出强烈地依赖于纳米晶尺寸的特性^[41]。与之相对的是, Mn 离子的发射来源于

Mn 的 d-d 轨道跃迁,这种发射主要受 Mn 的 d 轨道多重极子和晶体场应力之间的库仑交换相互作用所决定。由于 Mn 离子的 d 轨道不易受尺寸引起的量子限域效应影响的原因,因而 Mn 的发射对尺寸或者宿主纳米晶种类不敏感。

当然,Mn 掺杂发射也存在一些不规则的现象。例如,上面的描述似乎暗示 Mn 离子在掺杂体系的发光性质是不可以调控的,而事实上 Mn 的发光性质是在一定的范围类进行调控的^[4]。特别的,Peng 等人^[17],对 Mn 掺杂 ZnSe 纳米晶通过硫醇处理,使得 Mn 离子的发射在 570~610 nm 范围内可调。随后,Nag 等人^[42]报道了发射范围在 575~620 nm 可调控的 Mn 掺杂纳米晶,从而建立起了 Mn 发射在 50 nm 可调控的模型。但是正如前面所言,这种可调控的发射性质并不能归因于量子限域效应。文献^[41]通过第一性原理进行定量计算表明,这种可调控的 Mn 发射性质归因于晶体场微妙的变化^[25]。

在各种应用中,发光的半高全宽是一项很重要的指标,因为它决定了颜色的纯度。而且,在给定波长的条件下较窄的发射宽度可以保证较高的强度。发射的宽度受很多因素影响。对发射宽度影响最大的因素应该来源于样品不同尺寸分布的带边发射,这是因为带边发射强烈依赖于尺寸分布。同样,可以通过这些发射光谱^[17]或者吸收光谱^[43]来粗略的判断纳米晶的尺寸分布。由于 Mn 的发射不依赖宿主纳米晶尺寸,所以它也不应该依赖于宿主纳米晶的尺寸分布,这使得人们期望获得很窄的 Mn 离子的 d-d 发射线宽。但是,差不多所有关于 Mn 掺杂的报道都是较宽的发射峰,半高全宽约为 50 nm,有人将其归因于发射过程中掺杂离子所在结构的电子震荡耦合^[32],也有人将其解释为由于掺杂剂 Mn 离子在宿主纳米晶中的不同分布^[42],使得不同 Mn 离子相互作用,晶体场对称性发生变化。

与非掺杂纳米晶激子发射相比,掺杂剂发射有许多明显的优势。如上所述,带边吸收与掺杂剂发射间的大的斯托克斯位移使得发射的自吸收最小化;掺杂使得掺杂纳米晶成为理想的器件应用材料。另外,基于 ZnSe、ZnS 等宿主材料的掺杂纳米晶是一种环境友好型在可见区域发光的材料(目前最常用的光致发光纳米材料都含有重金属 Cd)。此外,与非掺杂体系相比,这些掺杂纳米晶在水溶液和非水溶液^[17-18,44]中表现出较好的光稳定性和热稳定性,从而使得这一体系具有较强的吸引力。而非掺杂体系要求更复杂的内部结构,比如在纳米晶表面

包覆一层宽禁带材料用来获得较好的稳定性能。此外,这些光稳定性好和可发射不同颜色的无 Cd 掺杂纳米晶可以用来代替目前在生物标记上使用有机染料。因此,这种拥有较多优势的高效发光掺杂量子点必将会作为光源发射材料广泛地应用于不同领域。

本文主要介绍了 Mn 掺杂纳米晶合成技术中几个重大进展及其光物理性质。此外,还讨论了在宿主纳米晶中引入大量的掺杂剂所面临的困难,以及对影响掺杂因素的理解。最后强调了过渡金属掺杂纳米晶的重要性及其美好的应用前景。

参考文献:

- [1] Ekimov A I, Onushchenko A A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals [J]. *Pis ma Zh Eksp Teor Fiz*, 1981, 34: 363-366.
- [2] Reed M, Randall J, Aggarwal R, et al., Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure [J]. *Physical Review Letters*, 1988, 60 (6): 535-537.
- [3] Erwin S C, Zu L, Haftel M I, et al. Doping semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2005, 436 (7047): 91-94.
- [4] Norris D, Yao N, Charnock F, et al. High-quality manganese-doped ZnSe nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2001, 1 (1): 3-7.
- [5] Chan W C W, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281 (5385): 2016.
- [6] Qu L, Peng X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124 (9): 2049-2055.
- [7] Steigerwald M L, Brus L E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1990, 23(6): 183-188.
- [8] Harris C, Kamat P V. Photocatalysis with CdSe nanoparticles in confined media: mapping charge transfer events in the subpicosecond to second timescales [J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (3): 682-690.
- [9] Amirav L, Alivisatos A P. Photocatalytic hydrogen production with tunable nanorod heterostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 1 (7): 1051-1054.
- [10] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, et al. Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer [J]. *Nano Letters*, 2007, 7 (8): 2196-2200.
- [11] Stouwdam J W, Janssen R A J. Electroluminescent Cu-doped CdS quantum dots [J]. *Advanced Materials*,

- 2009, 21 (28): 2916-2920.
- [12] Yang H, Holloway P H, Ratna B B. Photoluminescent and electroluminescent properties of Mn-doped ZnS nanocrystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 586-592.
- [13] Kamat P V. Quantum dot solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 18737-18753.
- [14] Santra P K, Kamat P V. Mn-Doped quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5% [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 2508-2511.
- [15] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (6): 2115-2120.
- [16] Norris D J, Efros A L, Erwin S C. Doped nanocrystals [J]. *Science*, 2008, 319 (5871): 1776-1779.
- [17] Pradhan N, Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (11): 3339-3347.
- [18] Pradhan N, Battaglia D M, Liu Y, et al. Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels [J]. *Nano Letters*, 2007, 7 (2): 312-317.
- [19] Zheng J, Yuan X, Ikezawa M, et al. Efficient photoluminescence of Mn^{2+} ions in MnS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (39): 16969-16974.
- [20] Zheng J, Ji W, Wang X, et al. Improved photoluminescence of MnS/ZnS Core/Shell nanocrystals by controlling diffusion of Mn Ions into the ZnS shell [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 15331-15336.
- [21] Bhargava R, Gallagher D, Hong X, et al. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72 (3): 416-419.
- [22] Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, et al. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (50): 17586-17587.
- [23] Zeng R, Rutherford M, Xie R, et al. Synthesis of highly emissive Mn-doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 22 (6): 2107-2113.
- [24] Zhang W, Li Y, Zhang H, et al. Facile synthesis of highly luminescent Mn-Doped ZnS nanocrystals [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50 (20): 10432-10438.
- [25] Dai R, Zheng J, Zhang C, et al. Pressure dependence of Mn^{2+} fluorescence in MnS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011 (11): 9883-9886.
- [26] Yang Y, Chen, O, Angerhofer A, et al. Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (38): 12428-12429.
- [27] Chin P T K, Stouwdam J W, Janssen R A J. Highly luminescent ultranarrow Mn-doped ZnSe nanowires [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (2): 745-750.
- [28] Srivastava B B, Jana S, Karan N S, et al. Highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals: gram-scale synthesis [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (9): 1454-1458.
- [29] Karan N S, Sarma D, Kadam R, et al. Doping transition metal (Mn or Cu) ions in semiconductor nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1: 2863-2866.
- [30] Acharya S, Sarma D, Jana N R, et al. An alternate route to high-quality ZnSe and Mn-doped ZnSe nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1 (2): 485-488.
- [31] Magana D, Perera S C, Harter A G, et al. Switching-on superparamagnetism in Mn/CdSe quantum dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (9): 2931-2939.
- [32] Beaulac R, Archer P I, Ochsenein S T. Mn^{2+} -doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics [J]. *Advance Functional Materials*, 2008, 18: 3873-3891.
- [33] Nag A, Chakraborty S, Sarma D. To dope Mn^{2+} in a semiconducting nanocrystal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (32): 10605-10611.
- [34] Fornell J, Grimmeiss H, Mach R, et al. The influence of manganese doping on the self-activated centre in ZnS [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1988, 3: 511-515.
- [35] Chelikowsky J R. The role of self-purification and the electronic structure of magnetically doped semiconductor nanocrystals [J]. *Phase Transitions*, 2006, 79 (9-10): 739-753.
- [36] Viswanatha R, Amenitsch H, Santra S, et al. Growth mechanism of cadmium sulfide nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (1): 304-308.
- [37] Viswanatha R, Amenitsch H, Sarma D. Growth kinetics of ZnO nanocrystals: a few surprises [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (14): 4470-4475.

- [38] Viswanatha R, Santra P K, Dasgupta C, et al. Growth mechanism of nanocrystals in solution; ZnO, a case study [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98 (25): 255501-255504.
- [39] Sapra S, Prakash A, Ghangrekar A, et al. Emission properties of manganese-doped ZnS nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (5): 1663-1668.
- [40] Vlaskin V A, anssen N, Van Rijssel J, et al. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2010, 10:3670-3674.
- [41] Srivastava B B, Jana S, Pradhan N. Doping Cu in semiconductor nanocrystals; some old and some new physical insights [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133:1007-1015.
- [42] Nag A, Cherian R, Mahadevan P, et al. Size-dependent tuning of Mn²⁺ d emission in Mn²⁺-doped CdS nanocrystals; bulk vs surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114:18323-18329.
- [43] Viswanatha R, Sarma D. Study of the growth of capped ZnO nanocrystals; a route to rational synthesis [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12 (1):180-186.
- [44] Zheng J, Gao F, Wei G, et al. Enhanced photoluminescence of water-soluble Mn-doped ZnS quantum dots by thiol ligand exchange [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 519-520:73-77.

Controlled Synthesis and Optical Properties of Mn-doped Semiconductor Nanocrystals

ZHENG Jin-ju^{1,2}, CAO Sheng², HUANG Jin-xia³

(1. School of Mechanical Engineering; 2. Institute of Materials, Ningbo University of Technology,

Ningbo Zhejiang 315016; 3. College of Civil Engineering, Baicheng Normal University, Baicheng Jilin 137000, China)

Abstract: Doped nanocrystals (NCs) have become an important class of optical materials that exhibit efficient, stable and tunable dopant emissions in visible and near infra-red (NIR) spectral windows, and the large ensemble Stokes shift for avoiding the self-absorption process. In this paper, we focus on some key issues in several selected topics on the most widely investigated Mn-doped semiconductor NCs. It is started with an overview of important advances in synthesis methods of high quality Mn-doped NCs and emphasize on the recently proposed methods of nucleation-doping strategy and growth-doping strategy. Then by dealing with the fundamental principles and mechanism studies for the doping process, this paper has discussed the difficulties for insertion of more dopants in the semiconductor host. This paper pointed out that in order to prepare Mn-doped NCs with controllable dopants concentration, it should consider following factors such as the NCs surface self-purification function; the shape, crystal structures, crystal plane and surface ligand of the NCs; as well as the lattice pressure induced by the size difference of Mn ions and the host cation. At last the theoretical explanation and experimental demonstration are provided to in-depth understanding of their optical properties, and point out that the fast energy transferred from the host to the Mn d-states is the key factor for obtaining Mn-doped NCs with high emission quantum yields. This paper have presented here the important advances in synthetic techniques, Mn ions doping mechanism, and photophysical properties of Mn-doped semiconductor nanocrystals, and thus can help to synthesis high quality Mn-doped NCs with controllable concentration and location.

Key words: doping; semiconductor nanocrystals; doped nanocrystals; optical properties

(责任编辑 欧红叶)