

CdS:Mn/ZnS 核壳结构纳米晶体的场致发光性质

于永亚 高小钦 廖 晨 崔一平 张家雨*

(东南大学电子科学与工程学院, 先进光子学中心, 210096 南京)

摘要: 锰掺杂的核壳结构 CdS:Mn/ZnS 纳米晶体由胶体化学方法制备, 并将该纳米晶体所形成的薄膜夹在两层 Ta₂O₅ 薄膜中间, 形成交流薄膜电致发光器件。该器件的电致发光强度随着环境温度的升高呈现先增强后减小的变化规律, 并且 Mn 杂质的位置会影响其电致发光谱。

关键词: 胶体化学; 核壳结构纳米晶体; 交流薄膜电致发光

中图分类号: O611.4; O433

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0895-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.133

Electroluminescent Characteristics of Mn-Doped CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals

YU Yong-Ya GAO Xiao-Qin LIAO Chen CUI Yi-Ping ZHANG Jia-Yu*

(Advanced Photonics Center, School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: A colloidal method was used to synthesize Mn-doped CdS/ZnS core/shell nanocrystals, and the film containing these nanocrystals was sandwiched between two Ta₂O₅ layers to get an AC-driven thin film electroluminescent (EL) device. Its EL spectrum is dependent on the location of Mn dopants. The EL intensity increased with the temperature, and then decreased with the further rise of temperature.

Key words: colloidal synthesis; core/shell nanocrystals; thin film electroluminescent device

0 引言

掺 Mn 的核壳纳米晶体(NCs)具有吸收截面小、Stokes 位移大和激发态寿命长等独特性质^[1-5]。同时, 通过调节 Mn 离子在 NCs 中的位置, 使得掺 Mn 的核壳 NCs 的光谱范围可在 480 nm 到 630 nm 之间调节^[3-7]。以上两点表明, 掺 Mn 的 NCs 可以作为新型的 LED 发光层材料。最近, 已有课题组研制了以掺 Mn 的 NCs 为发光层的 LEDs, 并研究了其光学和电学特性^[1,8-10]。然而, 周期变化电场下 Mn 的发光过程: 激子与 Mn 之间的能量传输, 以及 Mn 受激发和发光的机理尚不完全清楚。本文中, 我们制作了一种结构简单, 发光层为掺 Mn 的 CdS/ZnS 核壳 NCs 的交

流场致发光器件, 从而探索掺 Mn 的核壳 NCs 在交变电场下的发光特性。实验中观察到了器件的电致发光强度随着环境温度变化呈现非单调变化, 并且清晰的观察到了电场驱动掺 Mn 的核壳 NCs 发光谱受到 Mn 杂质位置的影响。

1 实验部分

锰掺杂 CdS:Mn/ZnS 核壳 NCs 的合成方法借鉴了文献^[11]。不同之处在于: 核为 CdS, 直径 4 nm, 与 Mn 按 $n_{\text{CdS}}:n_{\text{Mn}}=1:10$ 的比例混合均匀, 随后被 2 nm 厚的 ZnS 包覆。将提纯后的 NCs 溶于甲苯 (10 mg·mL⁻¹), 用 Laurell 匀胶机以 2 000 r·min⁻¹ 的转速匀胶 60 s, 旋涂在 Ta₂O₅ 表面, Ta₂O₅ 是用电子束蒸镀在干

收稿日期: 2014-12-13。收修改稿日期: 2015-03-23。

江苏省科技支撑计划(工业部分)(No.BE2012163)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jy Zhang@seu.edu.cn

净的氧化铟锡(ITO)玻璃表面。随后,将 NCs 薄膜在 60 °C 下退火 30 min,使溶剂完全挥发。最后,在 NCs 薄膜表面电子束蒸镀 Ta₂O₅,最后蒸镀 Al 电极。器件各层厚度见图 1a。该 AC-TFEL 器件的像素尺寸为 4 mm×4 mm,45 V_{rms} 电压下发光清晰稳定。将器件放置在真空的 Oxford cryostat 中,进行变温测量,控制温度从 77 K 升到 307 K。在记录数据前,对器件进行 0.5 h 老化。光致发光谱(PL)和电致发光谱(EL)是通过 FLS920 Edinburgh spectrometer 测量得到。电流,电压和频率是通过 IT7321 ITECH Programmable Power 正弦交流电源进行调节。电致发光的时间分辨谱是用 GW INSTRON GDS-3152 Digital Storage Oscilloscope 配合 FLS920 Edinburgh spectrometer 获得。

2 结果与讨论

图 1 是 CdS、CdS:Mn 和 CdS:Mn/ZnS 的 TEM 与 XRD 图。TEM 图 (a) 表明 CdS 核的平均直径约为 4 nm,且为球形 NCs。TEM 图(b)表明最终合成的 NCs 为近似球形,且具有很好的单分散性。平均直径为 8 nm,尺寸分布小于 15%,且通过与罗丹明 3B 对比^[12],得出 NCs 的 QY=80%±5%。对图(c)中 CdS:Mn 和 CdS:Mn/ZnS 的 XRD 图进行分析,根据(111)衍射峰计算 CdS:Mn 的晶格常数约为 0.585 nm,CdS:Mn/ZnS 的晶格常数约为 0.572 nm。由于 CdS:Mn/ZnS 的晶格常数小于 CdS:Mn 的晶格常数,当 ZnS 壳层包

上后,应力使得 XRD 峰位向更大的角度移动。表明 ZnS 壳层已成功包覆,形成了核壳结构的 CdS:Mn/ZnS。

图 2 是器件的 SEM 和 AFM 图,其中 a 是器件的横截面 SEM 图,层状结构可以清晰的分辨出来,每层的厚度如图上所标。b 是 NCs 薄膜的 AFM 图,其均方根粗糙度为 0.513 nm,远小于 NCs 的直径。c 是蒸镀在 NCs 层上方的 Ta₂O₅ 的 AFM 图,其表面粗糙度为 0.1 nm,远小于 NCs 薄膜层的表面粗糙度,这是因为蒸镀的 Ta₂O₅ 能够填补 NCs 层的凹陷部分,从而提高了平整度。根据下面的公式计算得出的厚度薄的位置的电场强度就大,若电场强度超出器件的承受值,器件就会被击穿。因而,低表面粗糙度使 NCs 层的电场均匀分布,从而保证器件良好的工作。根据公式,可以计算出施加在 NCs 层的电场的大小:

$$E_p = (\epsilon_i V_{\text{total}}) / (\epsilon_i d_p + \epsilon_p d_i)$$

其中: ϵ_i 和 ϵ_p 是介质层和发光层的介电常数, d_i 和 d_p 是介质层和发光层的厚度, V_{total} 是施加在器件上的电压^[1]。由器件剖面 SEM 图可以得到各层的厚度, ϵ_i 和 ϵ_p 的值分别为 8.3 和 28。在 45 V_{rms} 电压下,计算可得器件正常工作时 NCs 层的内部电场最大值可达 $7.9 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 3 中的结果均在室温下测得,其中短划线是 NCs 的吸收谱;器件的 PL(虚线,激发波长为 376 nm)和 EL 谱(实线)的本征峰位重叠,表明 Mn 的电致

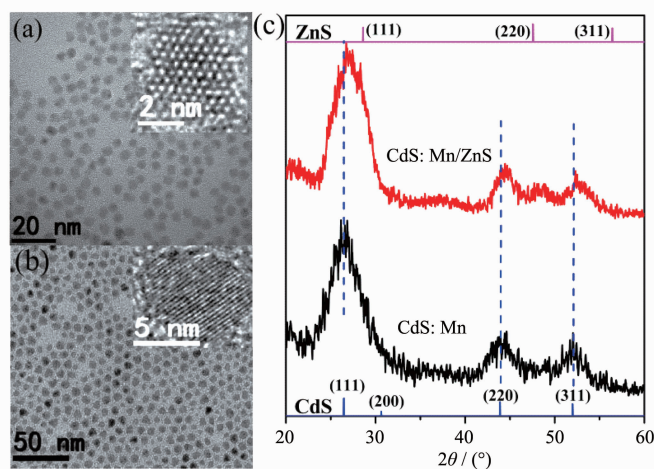


图 1 (a)和(b)分别为 CdS 和 CdS:Mn/ZnS NCs 的 TEM 图;(c)CdS:Mn 和 CdS:Mn/ZnS 核壳结构的 XRD 图,图中标注有闪锌矿结构 CdS 和 ZnS 的标准衍射谱

Fig.1 (a) and (b) are the TEM images of CdS core and CdS:Mn/ZnS, respectively; (c) XRD patterns of CdS:Mn and CdS:Mn/ZnS core/shell NCs; Vertical lines indicate zinc blende structure CdS and ZnS bulk reflections. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Rigaku D/max 2500VL/PC diffractometer using Cu K α_1 radiation with 0.154 06 nm wavelength

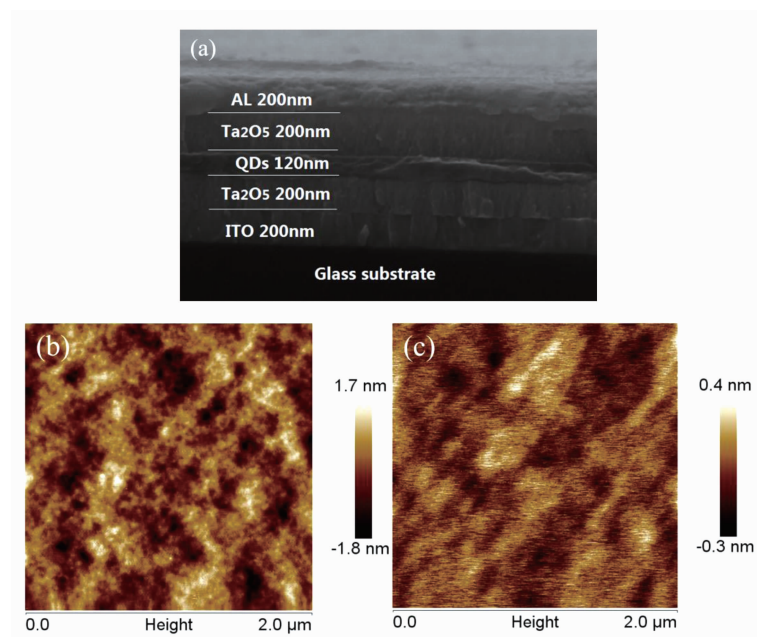


图 2 (a)器件的截面 SEM 图,各层厚度在图中标出;(b)和(c)分别是 NCs 薄膜层和 Ta₂O₅ 层表面的 AFM 图,表面粗糙度分别为 0.513 nm 和 0.1 nm

Fig.2 (a) SEM image of the cross section of the device, with the thickness of each layer labeled; AFM image of NCs layers surface (b) and the surface of Ta₂O₅ upon the NCs layer (c) with RMS roughness of 0.513 nm and 0.1 nm, respectively; EL spectra was measured at 45 V_{ms}, 500 Hz at room temperature. The PL and EL spectra were normalized

发光和光致发光都是来源于电子在能级 4T_1 和 6A_1 之间的跃迁^[13-14]。EL 谱相比 PL 谱展宽,是电场引发

的热效应导致的^[15]。蒸镀 Al 膜时,Al 原子渗透到 NCs 层,充当了缺陷态发光中心,载流子以极快的速度受限于缺陷态而产生缺陷态发光,使得光谱中出现 520 nm 发光峰^[16]。

图 4a 为 EL 强度的温度依赖谱,驱动电压和频率分别为 47 V_{ms} 和 500 Hz。从图上可以看到明显的电致发光强度的变化,267 K 左右时强度最高,这是 Mn 的辐射跃迁和非辐射跃迁相互竞争的结果。NCs 薄膜层的电阻率随温度升高而降低,意味着 NCs 薄膜层内部的有效电流随温度升高而增大(a 中插图),Mn 被激发的概率增大,辐射跃迁增强,且 EL 强度的变化与有效电流的变化一致(77~267 K)。同时,低温下的非辐射跃迁得到了抑制^[17-19]。从 267 K 升高到 307 K 时,因为 NCs 中存在一些可热激活的非辐射陷阱态,随着温度的升高,非辐射陷阱态被热激活^[20]。它们能够淬灭纳米晶体中的激子,使得激子态的发光减弱,表现为电致发光的强度明显降低。307 K 时的峰值强度只有 267 K 时的 15.45%。EL 强度的非单调变化这一现象是首次报道,与文献中报道的关于非掺杂 NCs 的 EL 强度随温度升高单调增强^[21]和单调减弱^[22]相异。PL 和 EL 的中心波长随温度升高而蓝移(b),是由于热膨胀导致晶体场变弱,

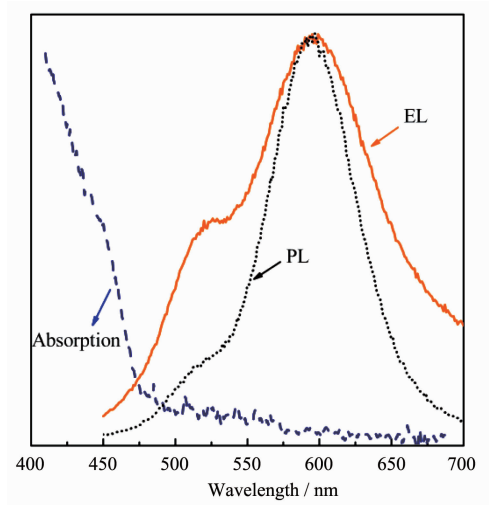


图 3 CdS:Mn/ZnS NCs 甲苯溶液的吸收谱(短划线), PL 谱(虚线)和 EL 谱(实线)

Fig.3 Absorption spectrum (dashed curve) of CdS:Mn/ZnS NCs was measured by an UV-3600 Shimadzu spectrophotometer, and the PL (dotted curve) and EL spectra (solid curve) were taken out by a FLS920 Edinburgh fluorescence spectrometer excited at 376 nm

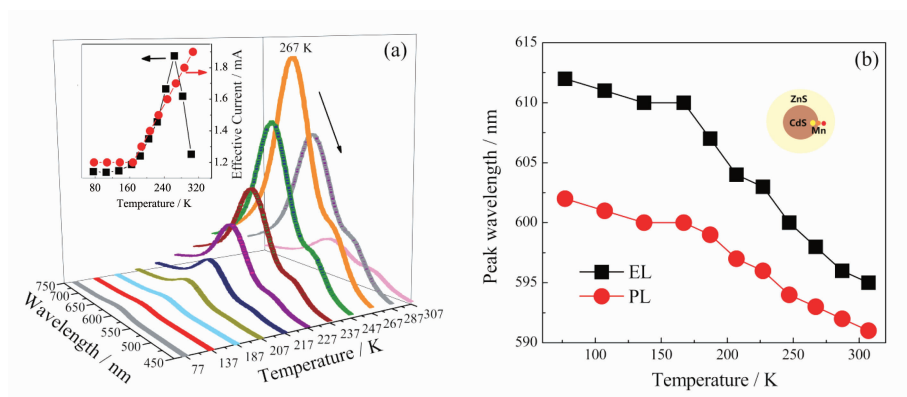


图 4 (a)器件在不同环境温度下的电致发光谱(插图是相应温度下 EL 强度和有效电流值);(b)不同环境温度下,PL 谱和 EL 谱的峰值波长变化图

Fig.4 (a) Temperature-dependent EL spectra from Mn-doped NCs light emitting device. The EL intensity has clear maximum at 267 K. Inset shows the temperature-dependent EL intensity and effective current values. (b) Temperature-dependent peak wavelength of PL and EL. Inset shows the schematic plot of Mn-doped NCs with Mn at different locations

从而导致 Mn 的第一激发态的能级分裂^[13-14]。同时, EL 相对 PL 有大于 5 nm 的红移,这是由于电场激发 Mn 发光具有位置选择效应:在外部强电场的作用下,NCs 层与介质层的交界面处分别聚集了大量的电子和空穴。当外部电场的强度和方向改变后,电子和空穴也开始向相反方向运动,从 NCs 表面注入内部,因而距离 NCs 表面较近的 Mn 被激发的概率大于处于 NCs 内部的 Mn 被激发的概率(b 中插图)。研究表明,核壳结构纳米晶体 CdX/ZnX(X=Se, S)中 Mn 离中心越远,Mn 的浓度越小,因而杂质 Mn 导致的 ZnX(X=Se, S)晶格失配越小,使得掺入 Mn 后形成的 Mn-X(Se, S)键的长度越小,导致 Mn 发光中心红移越大^[5-6]。这一 Mn 电致发光的位置依赖现象是首次报道。

为了研究不同电场强度对掺 Mn NCs 的发光的作用,将频率固定为 50 Hz,调节电压由 35 V_{ms} 升高到 50 V_{ms},高于 55 V_{ms} 时器件击穿(图 5 a)。从图中可以看到 NCs 的电子-空穴对(激子)直接复合,即激子态发光强度随电压的增大呈指数增大(插图)指数关系,其中有效电压(V_{ms})应不低于开启电压 16 V_{ms},系数 0.16 大于零说明 EL 强度随电压(V_{ms})增大而增大。当电压从 40 V_{ms} 增大到 50 V_{ms} 时,缺陷发光强度与激子态发光强度的比值从 0.39 增大到 0.62,说明强电场对缺陷发光的影响更加明显。

图 5b 是 45 V_{ms} 驱动电压下,不同频率的 EL 谱,从图中可以看出当频率从 50 Hz 升到 500 Hz 时,EL 强度先增大后减小,在 230 Hz (周期 T=4.34 ms) 处达到最大值,其峰值强度是 50 Hz 和 500 Hz

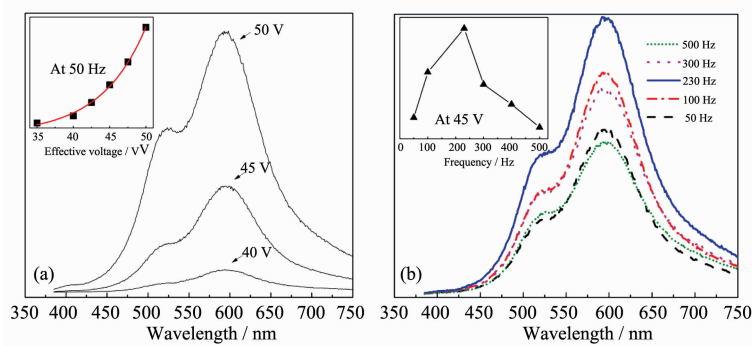
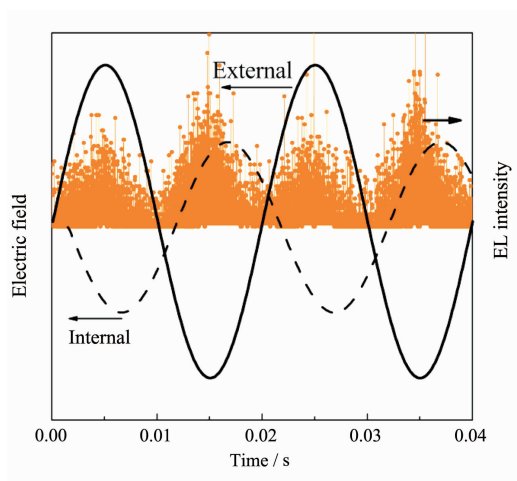


图 5 (a)50 Hz 时,不同有效电压下的 EL 谱(插图是 EL 强度和有效电压的指数关系曲线);(b) 45 V_{ms} 电压下,不同频率时的 EL 谱

Fig.5 (a) EL spectra at different effective voltages at the same frequency of 50 Hz at room temperature. Inset shows the exponential relationship between EL intensity and effective voltages; (b) EL spectra at different frequencies at the same voltage of 45 V_{ms}



Peak-to-peak voltage is 130 V

图6 EL强度的时间分辨谱

Fig.6 Time-resolved EL intensity was obtained by using GW INSTEK GDS-3152 Digital Storage Oscilloscope and FLS920 Edinburgh spectrometer

处的1.5倍左右(插图),但是中心波长始终保持不变。实验结果表明,非掺杂NCs只在交变电场的上升沿(即电场增强)被激发^[23-25]。由于Mn的激发态寿命在1ms左右,当频率由50Hz($T=20$ ms)增大到230Hz($T=4.35$ ms)时($T/4>1.09$ ms),激发态Mn有足够的时间跃迁回基态,单位时间内Mn的辐射跃迁次数增加,因而能够同时间内探测到发光强度增大;当频率从230Hz($T/4<1.09$ ms)增加到500Hz($T/4>0.5$ ms)时,由于Mn从激发态恢复到基态时交变电场强度已经减弱,核激子无法被有效激发,因而激子到Mn之间的能量传递减少,Mn的发光强度降低。然而,高频率下,一个周期内NCs被激发的效率近似相等,因而EL强度与频率呈线性正相关关系^[8]。

为了进一步了解交变电场对掺MnNCs的激发过程,测量了器件的时间分辨谱(图6)。从图中可以看出相邻两个半周期的EL强度并不相等,且EL的强弱变化与电场也不完全一致。这是因为在第一个(起始时)半周期外部电场(实线,假定此时为正向)的作用下,NCs内部会产生相应的反向电场(短划线),即由电子-空穴在NCs层和介质层界面处聚集产生的电场,该反向电场会抵消部分外部电场,使得激子被激发的效率降低。内部电场的存在是无法避免的。当外部电场撤消或变为反方向电场时,这时内部电场仍然存在并逐渐减弱至零。在第二半周期外部反向电场的作用下,内部电场也变为相反的方向,但是电荷聚集时间较短,导致内部电场强度弱于前半周

期。所以,同一周期内第二个半周期的有效电场强度高于第一个半周期的有效电场强度,导致更多激子被激发,从而使激子和Mn杂质之间的能量传递也更多。

3 结论

本文展示了一种掺锰的CdS:Mn/ZnS核壳NCs交流场致发光器件。研究了其在交变电场下的发光特性和能量转移特性。发现其电致发光强度具有明显的温度依赖特性,EL强度随温度变化非单调变化这一现象首次被发现,运用辐射跃迁与非辐射跃迁的竞争机制进行了合理的解释;电场激发掺MnNCs发光具有明显的位置依赖效应。另外还发现了器件发光具有明显的频率依赖特性,主要与激子和掺杂物质Mn的荧光寿命的差异有关。测量了器件的时间分辨谱来进一步研究交变电场对Mn掺杂NCs的激发过程。

参考文献:

- [1] Kim J Y, Park S H, Jeong T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 20158-20162
- [2] Zhang Y, Hao J. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**:5607-5618
- [3] Hazarika A, Pandey A, Sarma D D. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**,**5**:2208-2213
- [4] Hazarika A, Layek A, De S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, **110**:267401-267406
- [5] Ithurria S, Guyot-Sionnest P, Mahler B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**,**99**(26):265501-265505
- [6] Nag A, Cherian R, Mahadevan P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(43):18323-18329
- [7] Yang B, Shen X, Zhang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**:15829-15834
- [8] Wood V, Halpert J E, Panzer M J, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9** (6):2367-2371
- [9] Yang H, and Holloway P H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**: 9705-9710
- [10] Wagera J F, Hitta J C, Baukola B A, et al. *J. Lumin.*, **2002**,**97**:68-81
- [11] Yang B, Zhang J, Cui Y, et al. *Appl. Opt.*, **2011**,**50** (31): G137-G141
- [12] Pradhan N, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:3339-3347
- [13] MacKay J F, Becker W H, Spaxek J, et al. *Phys. Rev. B*, **1990**,**42**:1743-1751
- [14] Suyver J F, Wuister S F, Kelly J J, et al. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, **2000**, **2**:5445-5448
- [15] Schlamp M C, Peng X, Alivisatos A P. *J. Appl. Phys.*, **1997**, **82**:58371-58378
- [16] Huang J, Yang Y, Xue S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 2335-2338
- [17] Bozyigit D, Wood V, Shirasaki Y, et al. *J. Appl. Phys.*, **2012**, **111**:113701-1123708
- [18] Yang B, Shen X, Zhang H, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2014**, **6** (3):1-4
- [19] Kuno M, Lee J K, Dabbousi B O, et al. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**:9869-9883
- [20] Valerini D, Cretf A, Lomascolo M. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**: 235409(6pages)
- [21] Yan L, Zhang J, Cui Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 243114-243117
- [22] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **66**:1316-1319
- [23] Bozyigit D, Wood V. *MRS Bull.*, **2013**, **38**:731-736
- [24] Perumal A, Lüssem B, Leo K. *Org. Electro.*, **2012**, **13**: 1589-1593
- [25] Kobayashi S, Tani Y, Kawazoe H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, **46**(40):L966-L969