

文章编号: 1000-7032(2012)07-0736-06

核壳型 ZnS: Cu/ZnS 量子点的制备及发光性质

田 昕, 曹立新*, 柳 伟, 苏 革, 董博华

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100)

摘要: 本文采用水相合成方法制备了 ZnS: Cu 量子点并进行了 ZnS 壳层修饰, 研究了壳层厚度对 ZnS: Cu 量子点光学性质的影响, 采用 TEM、XRD、PL、PLE 和 UV-Vis 等测试方法对其进行了表征。实验结果表明, 合成的 ZnS: Cu/ZnS 量子点为立方闪锌矿, 尺寸分布均匀呈球形, 分散性良好, 经过壳层修饰平均粒径由 2 nm 增加到 3.2 nm。随着 ZnS 壳与 ZnS 核量的比的增加, 量子点的 PLE 激发峰位置和 UV-Vis 吸收谱线出现红移, 也说明了量子点的尺寸增大, 证明 ZnS 在 ZnS: Cu 量子点的表面生长, 形成了核壳结构的 ZnS: Cu/ZnS 量子点。随着壳层增厚, 量子点与铜离子发光中心相关的发射峰强度先增大后减小, 当壳核比 $n_s/n_c = 2.5$ 时, 发光强度达到最大。

关键词: 量子点; ZnS: Cu; 核壳结构; 发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123307.0736

Synthesis and Photoluminescent Properties of Core/Shell Structure ZnS: Cu/ZnS Quantum Dots

TIAN Xin, CAO Li-xin*, LIU Wei, SU Ge, DONG Bo-hua

*(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)*** Corresponding Author, E-mail: caolixin@ouc.edu.cn*

Abstract: ZnS: Cu quantum dots have been synthesised via a water-soluble route, then the ZnS shell coated for surface modification. The influence of shell thickness on the optical properties of ZnS: Cu quantum dots has been studied. The samples were characterized by TEM, XRD, PL, PLE and UV-Vis. The results showed that the ZnS: Cu/ZnS quantum dots were cubic sphalerite, uniform spherical-shaped and had a narrow size distribution. The average particals size increased from 2 nm to 3.2 nm after the shell modification. The PLE and UV-Vis spectra showed a gradual red shift with the shell thickening, which suggested that the quantum dots was growing with the n_s/n_c increased. It can proved that the ZnS shell growed on the ZnS: Cu quantum dots surface and formed the ZnS: Cu/ZnS core/shell structure quantum dots. The PL intensity related with Cu^{2+} increased at the beginning and decreased with further growth of the ZnS shell. The intensity of emission peak achieved the maximum when $n_s/n_c = 2.5$.

Key words: quantum dots; ZnS: Cu; core/shell structure; luminescence

收稿日期: 2012-04-10; 修订日期: 2012-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC 50672089, 51172218); 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-08-0511); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(BS2010CL049)资助项目

作者简介: 田昕(1986-), 女, 山东淄博人, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: tianxin19861012@sina.com

1 引言

半导体量子点是组成纳米块体材料和纳米器件的基本单元,广泛应用于显示器件^[1-2]、光电导元件^[3-4]、光电调节器^[5]与生物标记^[6]等方面,有着广泛的应用前景。量子点的尺寸很小,表面存在大量的悬键和缺陷,这些表面态通常作为猝灭中心,降低材料的发光效率。为了改善量子点的表面态,人们发展了核/壳结构型纳米材料。核/壳结构就是以一种量子点为核,在其表面包覆生长另外一种同类材料的壳层,壳层可以部分减少或者消除表面态,达到提高发光效率的目的。早在1987年,A. Henglein等^[7]以多聚磷酸盐为稳定剂制备了4~6 nm大小的CdS量子点,在其表面沉积一层Cd(OH)₂,结果发现CdS量子点的荧光量子效率超过了50%,并且其光稳定性提高了2 000倍。1997年,Bawendi等^[8]在2.3~5.5 nm的CdSe核量子点表面包覆了多达5层的ZnS壳,发现包覆壳层后量子点的吸收光谱和发射光谱都发生了红移,并且核越小,壳层越厚,红移的幅度越大。荧光量子效率从未包覆时的5%~15%增加到包覆壳层以后的30%~50%,ZnS包覆层为1.3层时,荧光量子效率达到最大。2002年,Cao等^[9]制备了核/壳结构型的ZnS: Mn/ZnS量子点,首次对掺杂型量子点进行了壳层修饰,而且核的基质和壳选用了同种材料,避免了核与壳由于晶格不能完全匹配而引入额外的非辐射复合中心,结果显示包覆ZnS壳层后,锰离子的发光强度提高了7倍。2007年,Chen等^[10]采用绝缘材料SiO₂对ZnS: Mn量子点进行包覆,发现随SiO₂壳层厚度增加,Mn离子的发光先逐渐增强再逐渐减弱。

ZnS: Cu是传统的绿光显示材料,但是对于纳米级ZnS: Cu发光性质的研究还比较少,对于其表面修饰的研究更少。本文采用水相合成法制备了ZnS: Cu量子点并对其表面进行了ZnS壳层修饰,研究了壳层对ZnS: Cu量子点发光性质的影响。

2 实验

2.1 原料

硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)购自天津市瑞金特化学品有限公司,氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、硫化钠(Na₂S·9H₂O)、无水乙醇购自天津市广成化学试剂有限公司,3-巯基丙酸(MPA)(≥99.0%)购

自Aladdin Chemistry Co. Ltd,氢氧化钠(NaOH)购自烟台三和化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯,使用前没有再进行提纯处理。

2.2 ZnS: Cu量子点的制备

选择铜离子掺杂摩尔分数为1%。量取10 mL浓度为0.1 mol/L的硝酸锌溶液,1 mL浓度为0.005 mol/L的氯化铜溶液于三颈烧瓶中,加入0.174 mL的3-巯基丙酸(MPA),再加入34 mL的去离子水,充分搅拌,用2 mol/L的NaOH溶液调节pH值至11。通氮气除氧30 min后,在温度为80℃、中速搅拌的条件下,迅速加入5 mL已用氮气除过氧气的0.1 mol/L的硫化钠溶液,回流反应2 h,即得ZnS: Cu水溶胶。

2.3 不同壳层厚度的ZnS: Cu/ZnS量子点的制备

在制备得到的ZnS: Cu量子点基础上,逐步包覆上ZnS壳,ZnS壳与ZnS核的量的比 $n_s/n_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$,分别命名为样品P1~P7。通过反应物量控制壳层厚度。

样品P1制备过程如下:

取50 mL上述制备的ZnS: Cu量子点水溶胶作核,然后于80℃、磁力搅拌、N₂除氧条件下包覆,用微量进样器依次注入50 μL浓度为2 mol/L的Zn(NO₃)₂溶液、15 μL MPA、25 μL浓度为8 mol/L的NaOH溶液、25 μL浓度为2 mol/L的Na₂S溶液,搅拌2 min。然后,重复加入上述计量比的反应物,直至达到计算量 $n_s/n_c = 0.5$ 时需要加入的反应物量为止,加完所有试剂所用时间大约为10 min。继续搅拌反应5 min后,得到相应样品。由于在包覆壳层的过程中,Zn(NO₃)₂和Na₂S溶液是分批加入,每批的加入量都很微小,所以溶液中的Zn²⁺和S²⁻浓度很小,理论上难以单独成核,溶液中的Zn²⁺和S²⁻会以ZnS: Cu量子点为晶核而在其表面包覆生长,形成核壳结构的ZnS: Cu/ZnS量子点。

样品P2~P7制备过程与上述相同,只是加入的反应物量不同。

分别将按上述方法制得的ZnS: Cu水溶胶和ZnS: Cu/ZnS水溶胶加入等量的无水乙醇,使量子点从溶液中沉淀出来,用离心机离心10 min,去除上清液,然后用无水乙醇洗涤沉淀,超声分散,离心,去除上清液,重复操作3次。用表面皿盛装固体纳米粒子放入真空干燥箱中,在65℃下干燥约

5 h 后,得到白色的 ZnS: Cu 和 ZnS: Cu/ZnS 粉体纳米粒子。

2.4 表征仪器

实验中使用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog3-P 荧光光谱仪测定样品的荧光光谱。使用岛津国际贸易(上海)有限公司 UV-2550 紫外可见分光光度计测定样品的紫外可见吸收光谱,以去离子水为参比物,室温下测试。采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANVCE 型 X 射线衍射分析仪对所制得的粉体进行了晶相结构分析,辐射源为 Cu K α ,管电流 20 mA,管电压 36 kV,扫描速度 6 $^\circ$ /min,测定时 2 θ 扫描范围为 10 $^\circ$ ~70 $^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行微观结晶特征、形貌等分析,工作电压为 60 kV。将样品滴加在覆盖有超薄碳膜的铜网上(规格 300 目),干燥后用 TEM 对纳米晶的形貌进行观察。粒径分布图为利用专业图片分析软件对 TEM 照片中纳米晶的粒径进行统计分析所得。

3 结果与讨论

3.1 不同壳层厚度 ZnS: Cu/ZnS 量子点的形貌表征

图1和图2分别是包覆不同壳层厚度的 ZnS: Cu/

ZnS 量子点的透射电镜照片及其粒径分布图。从

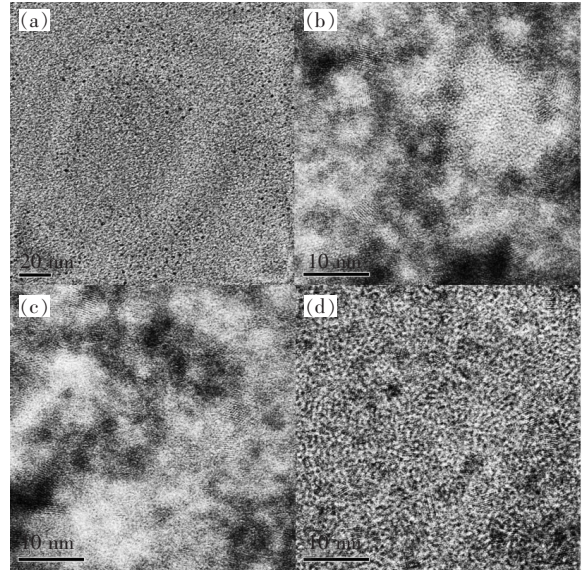


图1 包覆不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的透射电镜照片。(a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 3$)。

Fig.1 TEM images of ZnS: Cu quantum dots and ZnS: Cu/ZnS quantum dots with ZnS shell of different thickness. (a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 3$)。

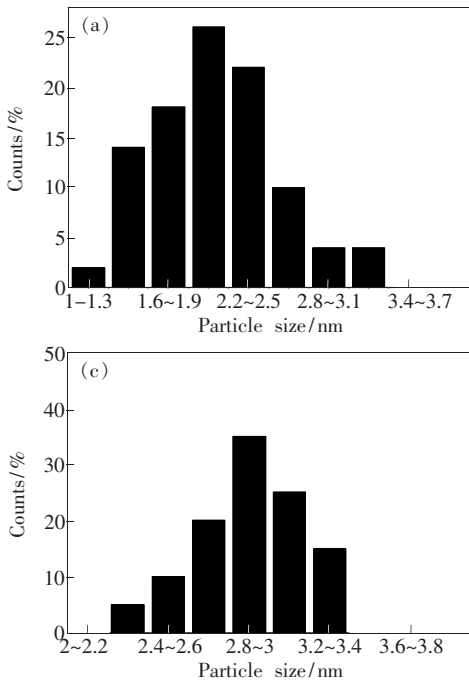


图2 不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的粒径分布图。(a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 3$)。

Fig.2 Particle size distribution histograms of ZnS: Cu/ZnS quantum dots with ZnS shell of different thickness. (a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS($n_s/n_c = 3$)。

图中可以看出, ZnS: Cu 与 ZnS: Cu/ZnS 量子点均呈球形, 大小分布均匀, ZnS: Cu 量子点的平均粒径为 2 nm。当 $n_s/n_c = 1, 2, 3$ 时, ZnS: Cu/ZnS 量子点的平均粒径分别为 2.4, 2.8, 3.2 nm。随着 n_s/n_c 的增大, 量子点的粒径逐渐变大且粒径分布均匀, 说明后生成的 ZnS 是在 ZnS: Cu 量子点的表面生长而没有单独成核。

假设核为球形, 壳层均匀地包覆在核的表面, 则有

$$V_{壳} = \frac{n_{壳}}{n_{核}} \frac{\frac{4}{3}\pi r_{核}^3 \rho_{核}}{M_{核}} \frac{M_{壳}}{\rho_{壳}} = \frac{4}{3}\pi [(d_{壳} + r_{核})^3 - r_{核}^3], \quad (1)$$

其中: $n_{壳}$ 为壳层中 ZnS 的物质的量; $n_{核}$ 为核中 ZnS 的物质的量; $r_{核}$ 为核材料的半径; $d_{壳}$ 为壳层的厚度; $\rho_{核}$ 为核材料的密度; $\rho_{壳}$ 为壳层的密度; $M_{核}$ 为核材料的摩尔质量; $M_{壳}$ 为壳层的摩尔质量。在这里核与壳是相同物质, 式(1)可简化为:

$$\frac{n_{壳}}{n_{核}} r_{核}^3 = (d_{壳} + r_{核})^3 - r_{核}^3. \quad (2)$$

由 TEM 照片可知, ZnS: Cu 量子点为球形, 平均粒径为 2 nm。由于 ZnS 壳层均匀地包覆在 ZnS: Cu 量子点的表面, 因此通过计算可知, 当 ZnS 壳与 ZnS 核量的比分别为 $n_s/n_c = 1, 2, 3$ 时, ZnS: Cu/ZnS 量子点的粒径分别为 2.52, 2.88, 3.17 nm。这与 TEM 结果相差不大, 进一步证明 ZnS 壳层均匀地包覆在 ZnS: Cu 量子点表面, 使粒子逐渐增大, 形成了良好的核壳结构。

3.2 不同壳层厚度 ZnS: Cu/ZnS 量子点的结构表征

图3给出的是不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的 XRD 谱。从图中可以看出, 所有样品的衍射谱在 $28.56^\circ, 47.51^\circ, 56.30^\circ$ 处都出现了衍射峰, 分别对应于 JCPDS 卡片 No. 65-0309 立方闪锌矿相 ZnS 的 (111)、(220)、(311) 3 个晶面。与未包覆 ZnS 壳层的样品相比, 包覆 ZnS 壳层之后的样品的 XRD 谱在衍射峰个数、峰位和强度上都没有显著的变化, 说明 ZnS 壳层的包覆没有对原来的 ZnS: Cu 核的晶型产生影响。

根据 Scherrer 公式可以计算不同壳层厚度量子点的平均粒径:

$$D = \alpha\lambda/\beta\cos\theta, \quad (3)$$

其中 D 为粒子平均粒径; α 为几何因子, 取 0.89;

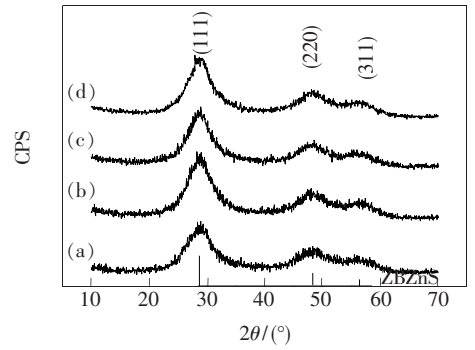


图3 不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的 XRD 谱。(a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 3$)。横轴上的垂线为立方闪锌矿相 ZnS 的标准数据 (JCPDS card No. 65-0309)。

Fig. 3 XRD patterns of ZnS: Cu/ZnS quantum dots with ZnS shell of different thickness. (a) ZnS: Cu; (b) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 1$); (c) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 2$); (d) ZnS: Cu/ZnS ($n_s/n_c = 3$), as well as the standard data for zinc blende ZnS (vertical bars, JCPDS card No. 65-0309).

$\lambda = 0.1548 \text{ nm}$, 为入射 X 射线的波长; β 为衍射半峰宽, 取弧度; θ 为衍射峰位角度。取 $\theta = 28.56^\circ$, 在 $n_s/n_c = 0, 1, 2, 3$ 时, β 分别为 0.081, 0.074, 0.069, 0.064, 计算得到 ZnS: Cu 和 ZnS: Cu/ZnS 量子点的平均粒径分别为 1.9, 2.1, 2.3, 2.5 nm, 比 TEM 的结果稍小, 但是也可以说明包覆壳层后粒径变大, 证明 ZnS 壳层在 ZnS: Cu 量子点表面生长。

3.3 不同壳层厚度 ZnS: Cu/ZnS 量子点的光学性质

图4为不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的荧光发射光谱 (右) 和激发光谱 (左)。ZnS 壳与 ZnS 核量的比 $n_s/n_c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ 时, 发射图谱的激发波长分别为 316, 322, 328, 330, 330, 332, 332, 332 nm。激发光谱的监测波长为 447 nm。

从荧光发射图谱上可以看出, 量子点发光峰位于 447 nm 左右, 可以归属于 ZnS 浅施主能级上的电子与 Cu- T_2 能级上的空穴复合所引起的 G-Cu 发光。随壳层厚度逐渐增加, ZnS: Cu/ZnS 量子点的发射峰强度的变化趋势是先增大后减小, 当 $n_s/n_c = 2.5$ 时达到最大值, 其强度为未包覆的 1.63 倍。另外, 从图上可以看出, 随着壳层厚度

的增加,ZnS: Cu/ZnS 量子点的发光峰位置有些蓝移。这是由于 ZnS: Cu/ZnS 量子点的发光中,含有部分 ZnS 自激活的发光,该发光的峰位通常位于 420 nm 左右,随 ZnS 壳层增厚,ZnS 自激活的发光增强,从而导致发光峰位置稍有蓝移。

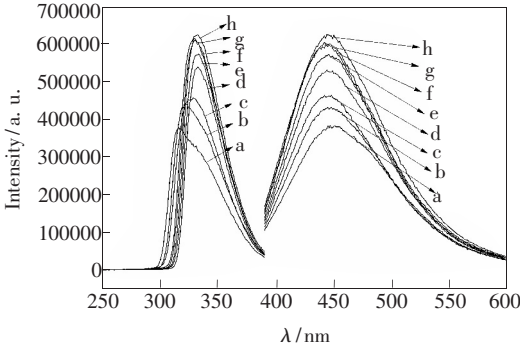


图 4 不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的荧光发射光谱(右)和激发光谱(左)。(a) $n_s/n_c = 0$; (b) $n_s/n_c = 0.5$; (c) $n_s/n_c = 1.0$; (d) $n_s/n_c = 3.5$; (e) $n_s/n_c = 3.0$; (f) $n_s/n_c = 1.5$; (g) $n_s/n_c = 2.0$; (h) $n_s/n_c = 2.5$ 。

Fig. 4 PL and PLE spectra of ZnS: Cu/ZnS quantum dots with ZnS shells of different thickness. (a) $n_s/n_c = 0$; (b) $n_s/n_c = 0.5$; (c) $n_s/n_c = 1.0$; (d) $n_s/n_c = 3.5$; (e) $n_s/n_c = 3.0$; (f) $n_s/n_c = 1.5$; (g) $n_s/n_c = 2.0$; (h) $n_s/n_c = 2.5$ 。

从激发光谱图中可以看出,所有样品的激发谱都在 300 ~ 390 nm 范围有一个宽的激发峰,该范围的吸收属于 ZnS 基质的吸收,说明 447 nm 的发光是 ZnS 基质吸收能量后再传递给发光中心产生的。还可以看出,随着 ZnS 壳与 ZnS 核量的比的增加,激发峰强度变化与发射光谱变化趋势一致,但是激发峰位置出现了红移,由 ZnS: Cu 的 310 nm 红移至 $n_s/n_c = 3$ 时的 335 nm,说明量子点粒径逐渐增大。在没有包覆壳层时,ZnS: Cu 量子点表面存在大量悬键和缺陷,成为大量的发光猝灭中心,因此发光强度较弱。包覆壳层之后,由于壳层的钝化作用,去除了量子点表面的部分不饱和键和缺陷,减少了由于表面缺陷引起非辐射复合中心的数量,从而提高了量子点的荧光强度。另外,没有包覆壳层时,会有一部分铜离子分布在量子点表面,距离表面猝灭中心很近,发光容易被猝灭;随着 ZnS 壳层厚度的增加,铜离子与表面猝灭中心的距离也随之增加,减弱了铜离子向表面猝灭中心的能量传递,增大了辐射跃迁几率。因此随着 ZnS 壳层的增厚,ZnS:

Cu/ZnS 量子点发光增强。但是,当全部铜离子都位于粒子内部时,随着 ZnS 壳层的继续增厚,ZnS 壳层距离 Cu 发光中心越来越远,ZnS 壳层吸收的能量传递给 Cu 发光中心的比例减少,能量的有效利用率减少,所以当壳层达到一定厚度时,ZnS: Cu/ZnS 量子点的发光强度开始降低。因此只有适当厚度的 ZnS 壳层,才可以有效修饰量子点,钝化表面,减少非辐射复合中心的数量,增加辐射跃迁几率,从而得到发光强度最大的 ZnS: Cu/ZnS 量子点。

图 5 显示的是不同 ZnS 壳层厚度 ZnS: Cu/ZnS 量子点的紫外可见吸收光谱。从图中可以看出,随着 ZnS 壳与 ZnS 核量的比的增加,量子点的吸收谱线发生红移,吸收肩峰由 ZnS: Cu 的 275 nm 红移至 $n_s/n_c = 3.5$ 时的 285 nm。说明随着 ZnS 壳与 ZnS 核量的比的增加,量子点的尺寸增大,证明 ZnS 在 ZnS: Cu 量子点的表面生长形成了核壳结构的 ZnS: Cu/ZnS 量子点。

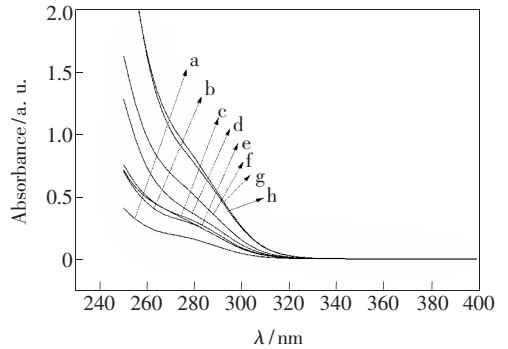


图 5 不同壳层厚度的 ZnS: Cu/ZnS 量子点的紫外可见吸收光谱。(a) $n_s/n_c = 0$; (b) $n_s/n_c = 0.5$; (c) $n_s/n_c = 1.0$; (d) $n_s/n_c = 1.5$; (e) $n_s/n_c = 2.0$; (f) $n_s/n_c = 2.5$; (g) $n_s/n_c = 3.0$; (h) $n_s/n_c = 3.5$ 。

Fig. 5 UV-Vis spectra of ZnS: Cu/ZnS quantum dots with ZnS shells of different thickness. (a) $n_s/n_c = 0$; (b) $n_s/n_c = 0.5$; (c) $n_s/n_c = 1.0$; (d) $n_s/n_c = 1.5$; (e) $n_s/n_c = 2.0$; (f) $n_s/n_c = 2.5$; (g) $n_s/n_c = 3.0$; (h) $n_s/n_c = 3.5$ 。

4 结 论

采用水相合成方法制备了 ZnS: Cu 量子点并进行了 ZnS 壳层修饰,研究了壳层厚度对 ZnS: Cu 量子点发光性质的影响,采用 TEM、XRD、PL、PLE 和 UV-Vis 等测试方法对其进行了表征。实验结果表明,所合成的 ZnS: Cu/ZnS 量子点为立方闪锌矿,尺寸分布均匀呈球形,分散性良好,经过壳

层修饰后的平均粒径由 2 nm 增加到 3.2 nm。随着 ZnS 壳与 ZnS 核量的比的增加, 量子点的 PLE 激发峰位置和 UV-Vis 吸收谱线出现红移, 也说明了量子点尺寸的增大, 证明 ZnS 在 ZnS: Cu 量子

点的表面生长形成了核壳结构的 ZnS: Cu/ZnS 量子点。随着壳层增厚, 量子点与铜离子发光中心相关的发射峰强度先增大后减小。当壳核比 n_s/n_c 为 2.5 时, 发光强度达到最大。

参 考 文 献:

- [1] Gust A, Kruse C, Hommel D. Investigation of CdSe quantum dots in MgS barriers as active region in light emitting diodes [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 301-302:789-792.
- [2] Tamargo M C, Lin W, Guo S P, *et al.* Full-color light-emitting diodes from ZnCdMgSe/ZnCdSe quantum well structures grown on InP substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214/215:1058-1063.
- [3] Sun K, Vasudev M, Jung H S, *et al.* Applications of colloidal quantum dots [J]. *Microelectronics Journal*, 2009, 40(3):644-649.
- [4] Tu C C, Lin L Y. Thin film photodiodes fabricated by electrostatic self-assembly of aqueous colloidal quantum dots [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(2):857-862.
- [5] Jones M, Nedeljkovic J, Ellingson R J. Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(41):11346-11352.
- [6] Wagner M K, Li F, Li J J, *et al.* Use of quantum dots in the development of assays for cancer biomarkers [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 397:3213-3224.
- [7] Spanhel L, Haase M, Weller H, *et al.* Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109(19):5649-5655.
- [8] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, *et al.* (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(46):9463-9475.
- [9] Cao L X, Zhang J H, Ren S L, *et al.* Luminescence enhancement of core-shell ZnS: Mn/ZnS nanoparticles. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(23):4300-4302.
- [10] Nien Y T, Hwang K H, Chen I G, *et al.* Photoluminescence enhancement of ZnS: Mn nanoparticles by SiO₂ coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1-2):519-523.