

ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的制备与光学性能

王建成¹, 周蓓莹^{2,3}, 杨 蓬¹, 赵玉叶¹, 王连军^{1,2}, 江 莞^{2,3}

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620;

2. 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620; 3. 东华大学功能材料研究中心, 上海 201620)

摘 要: ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃因在橙红光波段优异的发光性能、高稳定性、无毒性等而受到研究者的广泛关注。然而传统的熔融淬冷法制备温度高、退火时间长, 容易造成所复合纳米晶组分的挥发、失效和团聚等问题, 极大地降低了纳米晶复合玻璃的荧光性能。利用放电等离子体烧结(SPS)技术在 980 °C 的较低温度下 10 min 内制备得到 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃, 并进行 X 射线衍射(XRD)、X 射线光子能谱(XPS)、电子顺磁共振(ESR)、荧光光谱(PL)及荧光寿命进行表征。结果表明: 低温快速烧结制度在避免 Mn²⁺氧化的同时还能驱动 Mn²⁺进入 ZnS 晶格, 实现纳米晶的有效掺杂; 通过对 ZnS 纳米晶组分的有效调控, 抑制缺陷态荧光的产生, 能进一步提高 Mn²⁺跃迁发光。利用 SPS 技术制备的高性能离子掺杂型纳米晶复合玻璃有望作为固体光转换材料应用于大功率 LED 器件。

关键词: 纳米晶; 纳米晶玻璃; 荧光性能; 发光

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0983-08

网络出版时间: 2022-03-21



Preparation and Luminescent Properties of ZnS:Mn Nanocrystals Embedded Glass

WANG Jiancheng¹, ZHOU Beiyong^{2,3}, YANG Peng¹, ZHAO Yuye¹, WANG Lianjun^{1,2}, JIANG Wan^{2,3}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: ZnS:Mn nanocrystals embedded glass has attracted much attention due to the excellent luminescence performance in reddish orange range, high stability and non-toxicity. However, high temperature and long annealing time needed in a conventional melt-quenching method readily cause the volatilization, invalidation and agglomeration of nanocrystals, greatly reducing the luminescence performance. In this paper, ZnS:Mn nanocrystals embedded glass was prepared *via* spark plasma sintering (SPS) at 980 °C for 10 min, and the samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, electron spin resonance, photoluminescence and fluorescence lifetime analysis. The results show that rapidly sintering at a low temperature is beneficial to avoiding the oxidation of Mn²⁺ and driving Mn²⁺ into the ZnS lattice to realize the effective doping. Also, the generation of defect-related luminescence is suppressed by regulating the composition of ZnS nanocrystals, thereby further enhancing the Mn²⁺ transition luminescence. The ion-doped nanocrystals embedded glass prepared by SPS with the superior performance can be used as a promising solid light convertor in high-power LED devices.

Keywords: nanocrystals; nanocrystals embedded glass; luminescence properties; fluorescence

因优异的光电性能, II-VI 族宽禁带半导体纳米晶引起了研究者的极大关注, 被广泛应用于显示、

催化、生物标记等诸多领域^[1-3], 尤其是无毒性的 ZnS 纳米晶具有极大的应用潜能^[3-5]。ZnS 纳米晶在

收稿日期: 2021-12-27。 修订日期: 2022-01-25。

基金项目: 上海市教委科研创新重大项目(2017-01-07-00-03-E00025); 国家自然科学基金(52103359)项目; 上海市青年科技英才扬帆计划(20YF1400400)。

第一作者: 王建成(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 周蓓莹(1990—), 女, 博士, 助理研究员。

Received date: 2021-12-27. Revised date: 2022-01-25.

First author: WANG Jiancheng (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 13262690238@163.com

Correspondent author: ZHOU Beiyong (1990—), female, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: zhoujio@dhu.edu.cn

室温下的带隙值为 3.7 eV, 其本征发射波长较短, 局限于蓝紫光区域, 且量子产率较低。通过在 ZnS 纳米晶中掺杂过渡金属离子或稀土离子引入额外能级, 促使光生载流子的有效捕获, 不仅实现了纳米晶的可调控发光, 使其光学性能具有可设计性, 而且产生了较大的斯托克斯位移和较长的荧光寿命^[6–7]。目前为止, 1 价(Cu^+ 和 Ag^+)^[8–9]、2 价(Mn^{2+} , Ni^{2+} 和 Co^{2+})^[6,10–11]以及 3 价(Al^{3+} , Ga^{3+} 和 In^{3+})^[12]离子掺杂 ZnS 纳米晶均已被报道。然而, 由于原子尺寸差异和自净化效应, 大部分离子仅掺杂在纳米晶表面, 只有少数可以进入 ZnS 晶格内, 导致纳米晶产生大量缺陷位点, 量子产率较低^[13–14]。同时, ZnS:Mn 纳米晶通常以液相法合成, 其合成温度受限于油浴的极限温度(一般低于 300 °C), 无法通过热迁移促进离子的内部掺杂^[14–15]。此外, 纳米晶粉体因较高的表面能极易发生团聚, 导致荧光性能大幅降低, 极大地阻碍了实际应用。因此, 实现离子的有效掺杂并避免纳米晶产生过多缺陷位点, 提高纳米晶在固相状态下的分散性与稳定性是制备高性能离子掺杂型纳米晶发光材料亟需解决的问题。

研究发现, 利用玻璃基体封装 ZnS:Mn 纳米晶是保持其优异发光性能和提高稳定性的有效方式, 同时较高的制备温度也有利于促进离子的热扩散作用, 实现有效掺杂。虽然研究者们已通过传统的熔融淬灭法成功制备 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃^[16–21], 但是熔融过程中过高的温度和过长的制备时间会造成 Mn^{2+} 的氧化与逸出^[22–25]。熔融法制备复合玻璃过程中, 纳米晶组分的不可控性, 也导致纳米晶存在大量缺陷而降低荧光效率^[26–28]。此外, 玻璃基体中的 Si^{4+} 在高温退火过程中容易进入 ZnS 晶格形成硅酸锌, 从而造成荧光淬灭。为了避免高温造成的发光失效, 研究者们采用溶胶–凝胶法可控制备了 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃^[29]。但是, 该方法在制备过程中存在以下缺点: 用于缩聚、催化等反应的酸、碱离子极易造成纳米晶发光失效; 脱水过程极易造成玻璃出现裂纹或缺陷, 难以获得大尺寸的纳米晶复合玻璃; 需要高温后处理将 Mn^{2+} 引入 ZnS 晶格内。综上所述, 传统的高温熔融或溶胶–凝胶法通过先形成前驱体玻璃再进行纳米晶成核生长的过程制备 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃, 极易造成纳米晶组分不可控、离子氧化与逸出、较低的 Mn^{2+} 掺杂量以及荧光淬灭。

如何避免传统方法的局限性并实现 Mn^{2+} 的有效掺杂及减少纳米晶的表面缺陷仍是可控制备高性能

ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的极大挑战。在前期工作中, 本项目组以介孔 SiO_2 为前驱体, 利用放电等离子体烧结(SPS)技术在较低温度下(980 °C)和较短时间内(少于 10 min)成功制备了高透过率的玻璃基体。基于上述工作基础, 以介孔 SiO_2 (FDU-12)和 ZnS:Mn 纳米晶粉体为原料, 通过 SPS 技术制备得到 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃。纳米晶玻璃在紫外灯照射下发出强烈的黄橙光, 且纳米晶在玻璃基体中的分散良好。SPS 快速烧结制备纳米晶复合玻璃的方法在抑制缺陷态荧光产生的同时实现了 Mn^{2+} 在 ZnS 晶格中的有效掺杂。

1 实验

1.1 样品制备

称取 1 mmol 六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 90 mL 去离子水中, 搅拌溶解后, 再分别称取 0.025、0.05、0.075 mmol 和 0.1 mmol 醋酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 溶于上述溶液中。随后称取 1 mmol 硫化钠(Na_2S)溶于 10 mL 去离子水中。将 Na_2S 溶液逐滴加入锌源/锰源的前驱体溶液中, 并不断搅拌, 生成淡黄色沉淀。将反应液进行离心分离, 转速为 8 000 r/min, 离心 5 min。分别使用无水乙醇和去离子水对合成产物进行洗涤。将获得的样品放入真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h, 得到 ZnS:Mn 纳米粉体。取出部分 ZnS:Mn 纳米粉体放入石英玻璃管中, 利用真空泵将玻璃管抽至真空状态, 并熔融密封。在马弗炉中进行热退火, 升温速率为 1 °C/min, 保温 1 h, 制备得到 ZnS/Mn 颗粒。

分别将 ZnS:Mn 纳米粉末和 ZnS/Mn 颗粒与 FDU-12 粉体按质量比为 1:10 研磨混合。将上述复合粉体填充于直径为 10 mm 的石墨模具中, 利用 SPS 技术, 在真空条件下施加 50 MPa 的轴向压力, 以 100 °C/min 的速率升温至 980 °C, 保温 1 min 后得到 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃和 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃。最后, 复合玻璃经过研磨、抛光等后续工艺后进行形貌与性能表征。

1.2 表征

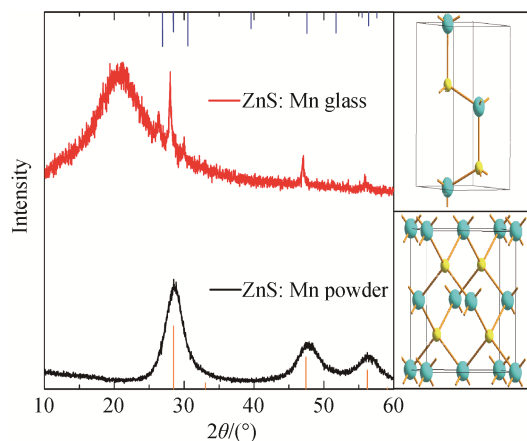
利用丹东浩元 DX-2700B 型 X 射线衍射(XRD)对 ZnS:Mn 纳米粉体与 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃进行晶体结构和相组成表征。样品的微结构通过 JEOL 200CX 型透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征。荧光光谱(PL)及其荧光衰减寿命通过 Horiba Jobin Yvon TCSPC FL3-21 型荧光光谱仪表征。样品的电子顺磁共振谱通过 Bruker

model A300 型顺磁共振波谱仪(ESR)获得, ESR 参数设置如下: 磁场调制频率 100 kHz, 振幅 1 mT, 微波功率 10 mW, 微波频率 9.7 GHz 和扫描时间 84 s, 并通过平均 8~12 次扫描获得光谱, 测试范围为 2 000~5 000 G。元素组分及化学环境表征通过 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)获得, 其中结合能以 C1s (284.8 eV) 校准。

2 结果与讨论

2.1 物相与显微结构分析

图 1 为 ZnS:Mn 纳米晶和 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 XRD 谱。由图 1 可见, ZnS:Mn 纳米晶呈立方相结构, 其 3 个主要特征峰从左至右分别对应 (111)、(220)、(311) 晶面, 与标准卡片 JCPDS#05-0566 相匹配。同时该谱峰出现宽化现象, 根据谢乐公式计算得到粒径在纳米尺度范围内, 右侧的插图为立方相结构的晶胞示意图。ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃在 23°附近可观察到馒头峰, 此为无定型 SiO₂ 玻璃的特征衍射峰, 表明经过烧结后的介孔 FDU-12 坍塌形成无定型 SiO₂ 玻璃基质。同时, ZnS:Mn 纳米晶转变为六方相结构, 3 个主要特征峰分别位于 26.4°、28.0°、30.1°, 对应(100)、(002)、(101)晶面, 且与原纳米晶粉末的谱峰相比较窄。这是因为在制备纳米晶复合玻璃的过程中, ZnS:Mn 纳米晶粉末经历高温后发生相变且结晶度显著提高, 同时粒径发生略微生长, 衍射峰变窄。将该相变后的纳米晶与 ZnS 六方相标准卡片对比可知, 纳米晶复合玻璃的谱峰向小角度移动, 说明 Mn²⁺已有效掺杂进入 ZnS 晶格内。同样地, 右上方的插图为 ZnS 六方相结构的晶胞示意图。

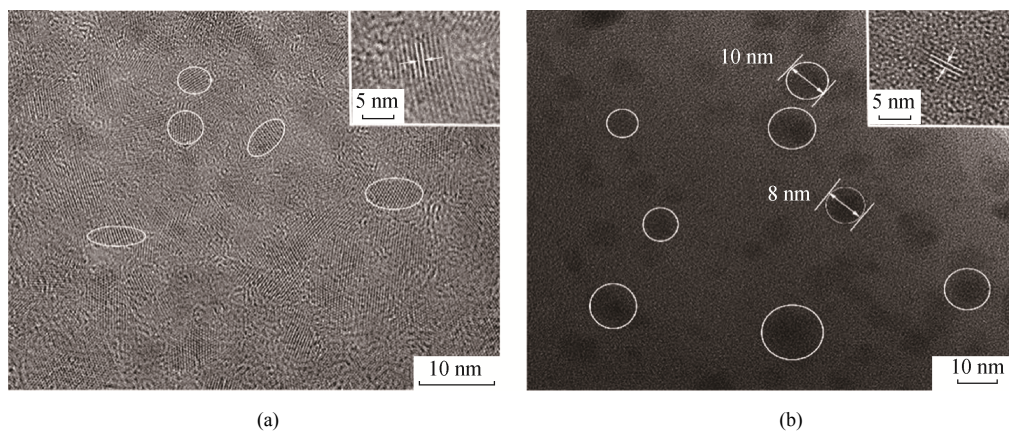


Insets is schemes of cubic (bottom) and wurtzite (top) structure.

图 1 ZnS:Mn 纳米晶粉末与 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnS:Mn nanocrystals and ZnS:Mn nanocrystals embedded glass

ZnS:Mn 纳米晶的 TEM 照片如图 2a 所示, 粒径为 4~5 nm, 与 XRD 谱中谱峰宽化现象一致。此外, 右上角插图为其 HRTEM 照片, 图中晶格条纹清晰, 表明纳米晶结晶度较高, 同时经计算晶格间距为 0.31 nm, 对应(111)晶面。图 2b 为 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 TEM 照片。从图 2 可以看出, ZnS:Mn 纳米晶均匀的分散在无定型玻璃基体中。颗粒尺寸为 5~10 nm, 且相较于复合前的纳米晶尺寸有略微增加且尺寸分布更宽, 归因于烧结过程中较高的温度。但颗粒尺寸仍保持在较小的尺寸范围内, 表明 SPS 烧结介孔粉末的制备方法能有效地维持纳米晶的尺寸且一定程度上降低纳米颗粒的团聚。同样地, 右上角 HRTEM 插图展示了复合玻璃中的纳米晶仍然具有较高结晶度。



Insets is corresponding HRTEM images

图 2 (a) ZnS:Mn 纳米晶和(b) ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 TEM 照片, 插图为相应的 HRTEM 照片

Fig. 2 TEM images of (a) ZnS:Mn nanocrystals and (b) ZnS:Mn nanocrystals embedded glass

为了进一步证明 ZnS:Mn 纳米晶并未与 SiO₂ 基体反应生成硅酸锌, 以及验证 Mn²⁺ 未被氧化与逸出, 对 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃进行了 XPS 表征。图 3a 为 ZnS:Mn 纳米晶和及其复合玻璃的全谱, 相关元素均能被检测, Mn 和 S 元素由于掺杂含量少和可能存在的热挥发未能在全谱中明显出峰。图 3b 表明 ZnS:Mn 纳米晶在复合前后, 其锌元素的结合

能未发生明显变化即化学环境几乎没有变化, 这表明 ZnS:Mn 纳米晶并未与 SiO₂ 基体反应。图 3c 显示复合后纳米晶中硫元素的结合能向高结合能移动, 说明玻璃基体中的 ZnS:Mn 纳米晶存在一定含量的硫空位, 这是由于烧结过程中少量硫的挥发所致。图 3d 表明复合玻璃中纳米晶的 Mn 离子仍然呈+2 价, 说明整个烧结过程中 Mn 离子并未被氧化。

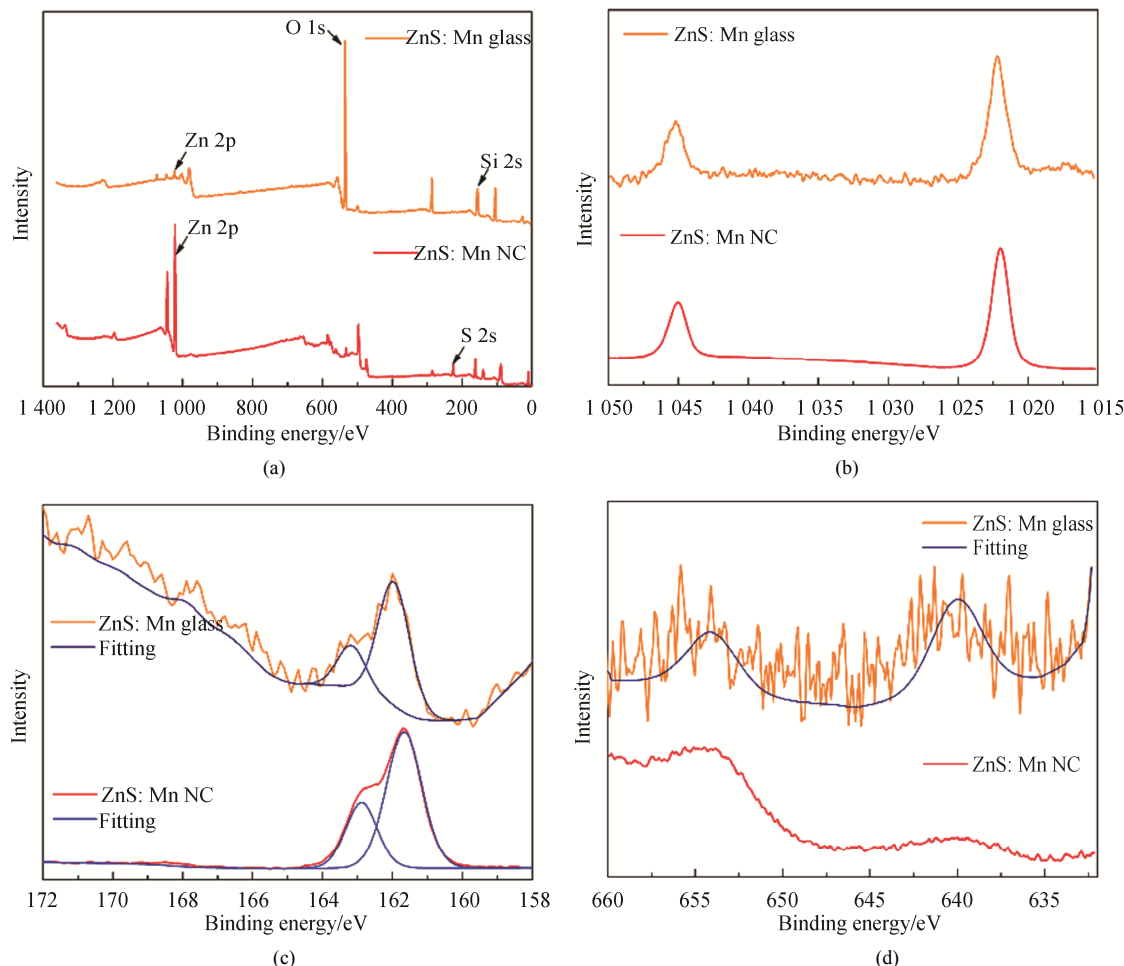


图3 ZnS:Mn 纳米晶和 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra ZnS:Mn nanocrystals and ZnS:Mn nanocrystals embedded glass

2.2 光学性能分析

图 4 为 ZnS:Mn 纳米晶及复合玻璃的 PL 谱, 其中插图为该复合玻璃的实物图。如图 4a 所示, ZnS:Mn 纳米晶的 PL 发射峰中心位于 600 nm, 而纳米晶复合玻璃的 PL 发射峰中心位于 575 nm 处。由文献可知, 位于 600 nm 处的发射峰一般是由 Mn²⁺ 的聚集引起的, 而 Mn²⁺ 的聚集多存在于纳米晶的表面, 也同样证明了 Mn²⁺ 并未真正进入 ZnS 晶格内实现掺杂^[30]。而纳米晶复合玻璃的发光谱峰较原纳米晶发生明显的蓝移, 表明 Mn²⁺ 位于 ZnS 的八面体晶格场中。该结果进一步表明烧结过程的热作用能驱动 Mn²⁺ 扩散进入晶格并实现有效掺杂。图 4b 为该

复合玻璃的变温 PL 谱, 荧光强度随温度升高而降低, 表明制备得到的纳米晶复合玻璃的 Mn²⁺ 发光强度受热致非辐射复合影响。

图 5a 为 ZnS:Mn 纳米晶及复合玻璃的 ESR 谱。ZnS:Mn 纳米晶呈现超细分裂的六线谱, 是 Mn²⁺ 的电子-核超耦合的特征谱。该六线模式表明 Mn²⁺ 在空间上是孤立的, 也意味着 Mn²⁺ 占据位点的共价性, 即掺杂离子位于纳米晶体内部。然而, ZnS:Mn 纳米晶的 ESR 谱线整体线宽较宽, 说明纳米晶中 Mn²⁺ 存在很强的 Mn²⁺-Mn²⁺ 耦合现象, 同时其处于扭曲的八面体晶格场中^[31–32]。上述研究结果表明, Mn²⁺ 呈近表面分布态, 意味着 ZnS:Mn 纳米晶中的 Mn²⁺ 只有少

量真正掺入晶格,而大多数仍是以离子簇的形式附着在纳米晶表面。ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 ESR 谱为线宽较窄的六线谱峰,进一步说明热扩散驱动 Mn^{2+} 在 ZnS 纳米晶中实现了有效掺杂,而非以离子簇的形式聚集,这与图 4a 中 PL 谱所得结果相一致。进一步对比了真空热处理的 ZnS/Mn 颗粒与玻璃基质

复合后 Mn^{2+} 的化学环境,如图 4b 所示。ZnS/Mn 颗粒复合玻璃的 ESR 谱呈现较宽的线宽(图 5),且没有精细的六线模式,说明 Mn^{2+} 并未掺杂进入 ZnS 晶格内,可能以聚集态的形式存在或者热扩散到玻璃基质中。这证明了相对于长时间热处理的 ZnS/Mn 颗粒,纳米晶的直接复合更有利于 Mn^{2+} 的掺杂。

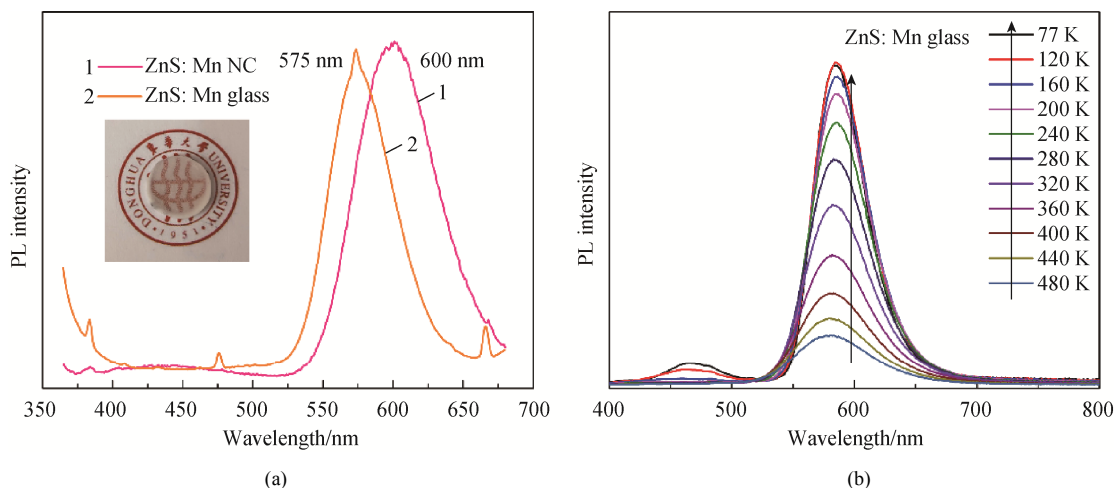


图 4 ZnS:Mn 纳米晶和 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的荧光谱 (a) (插图复合玻璃实物图)及(b) ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃变温荧光谱

Fig. 4 PL spectra of ZnS:Mn nanocrystal (a) and ZnS:Mn nanocrystal embedded glass (a) and temperature-dependent PL spectra of ZnS:Mn nanocrystal embedded glass (b)

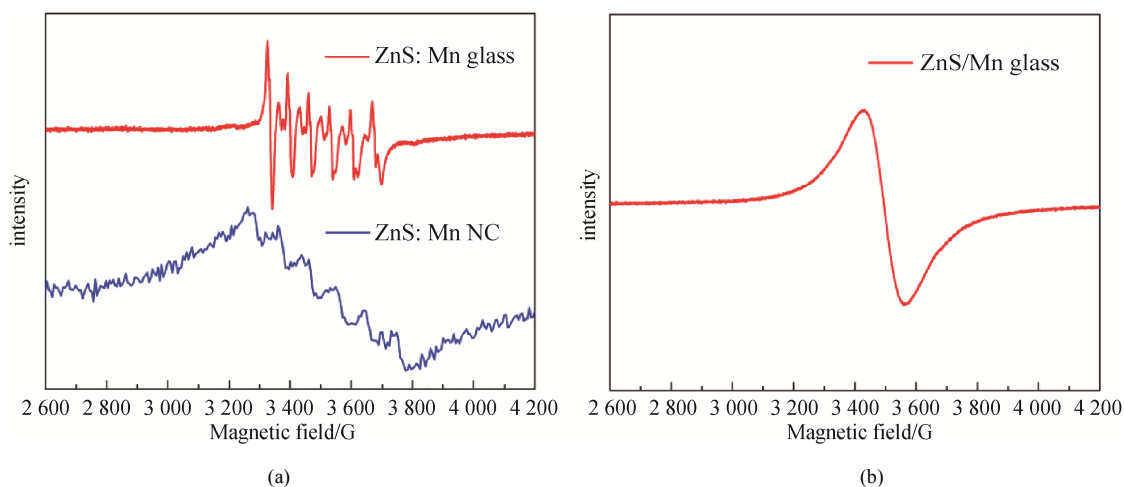


图 5 (a) ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃和(b) ZnS/Mn 颗粒复合玻璃的 ESR 谱

Fig. 5 ESR spectra of ZnS:Mn nanocrystal and corresponding nanocrystals embedded glass (a) and ZnS/Mn dispersed glass (b)

图 6 为真空热处理后的 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃和 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的荧光寿命谱。ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的寿命相比于 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃更长,二阶拟合后得到 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的长寿命为 237.60 μs , 占比为 97.24%, 而 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃的长寿命为 162.69 μs , 占比为 28.21%。荧光寿命的差异进一步表明了 SPS 烧结制备 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃的过程中 Mn^{2+} 无法有效进入 ZnS 晶格,制备 ZnS:Mn 纳米

晶复合玻璃则可以实现 Mn^{2+} 的有效掺杂。一般掺杂可分为成核掺杂和生长掺杂,我们认为纳米晶的直接复合在高温烧结下仍然保留了生长掺杂的过程,而真空热处理后的 ZnS:Mn 颗粒因粒径较大再进一步高温烧结则不存在生长掺杂的过程。此外,一般烧结过程中高温导致的 Mn^{2+} 热迁移无法避免,认为 Mn^{2+} 在高温下经历 2 个阶段,包括进入 ZnS 晶格内的生长掺杂以及掺杂后导致的热迁移/溢出过程。ZnS:Mn 颗粒在已经实现有效掺

杂的状态下, 高温只会促使 Mn^{2+} 的热迁移; 而纳米晶在烧结中实现有效掺杂后, 便因为 SPS 的快

速烧结而避免了后续的热迁移过程, 促使 Mn^{2+} 停留在有效掺杂这个阶段。

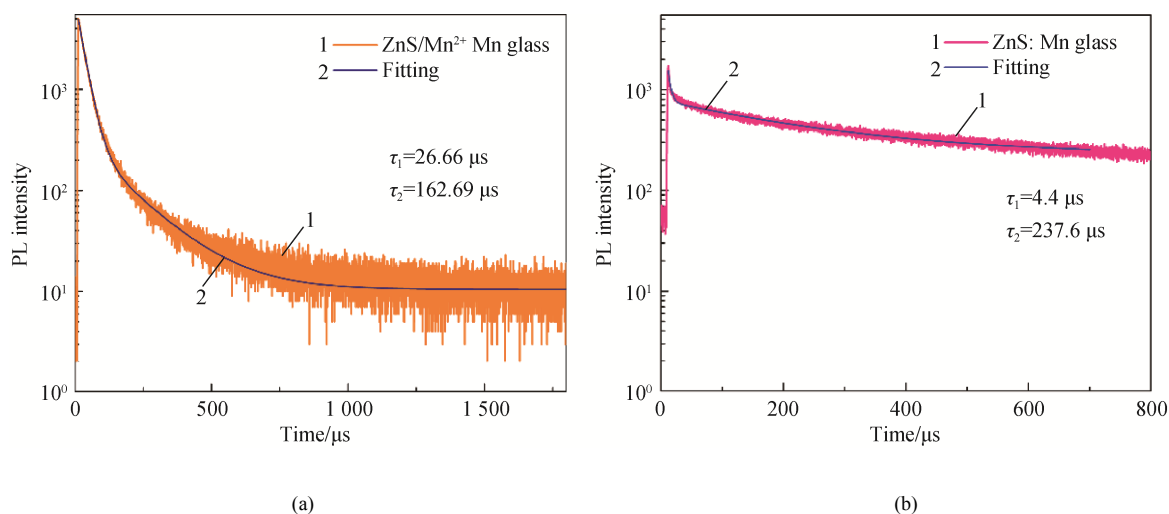


图 6 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃(a)和 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的荧光寿命谱(b)

Fig. 6 PL decay curves of ZnS/Mn dispersed glass (a) and ZnS:Mn nanocrystal embedded glass (b)

图 7a 为不同 Mn^{2+} 掺杂量的 ZnS:Mn 纳米晶的 PL 谱。当掺杂量为 2.5% 时, 样品具有最强的荧光发射; 而随着 Mn^{2+} 掺杂量增多, 荧光强度逐渐下降, 即发生浓度淬灭。这是由 Mn^{2+} 聚集产生的相互电子转移所导致的。图 7b 为不同 Mn^{2+} 掺杂量的 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 PL 谱, 插图不同 Mn^{2+} 掺杂量与荧光强度的关系。可以看出, 在 Mn^{2+} 含量较低的样品中(2.5% 和 5.0%)不仅有 Mn^{2+} 相关的跃迁发光, 还存在 450 nm 处的缺陷发光。该缺陷发光是由 ZnS 纳米晶中的硫空位所引起的, 与 XPS 谱中 S 的窄谱偏移相一致, 也说明了 Mn^{2+} 含量较低的复合玻璃样

品中纳米晶组分存在微小变化。然而在 Mn^{2+} 掺杂量为 7.5% 和 10.0% 的样品中, 并未观察到硫空位的缺陷发光, 有且只有 Mn^{2+} 的跃迁发光, 这说明了纳米晶组分在这 2 种样品中具有更好的可控性和稳定性。随着缺陷光的消失, Mn^{2+} 相关的荧光强度也大幅增强, 并在 7.5% 掺杂量时达到了最佳值, 当 Mn^{2+} 掺杂量为 10.0% 时依然会有浓度淬灭的现象。荧光玻璃与 ZnS:Mn 纳米晶的最佳掺杂量并不一致, 这可能是由于在烧结过程中, 热处理有助于 Mn^{2+} 的晶格掺杂, 并分散了一部分在纳米晶表面聚集的 Mn^{2+} 离子, 进一步降低了浓度淬灭的影响。

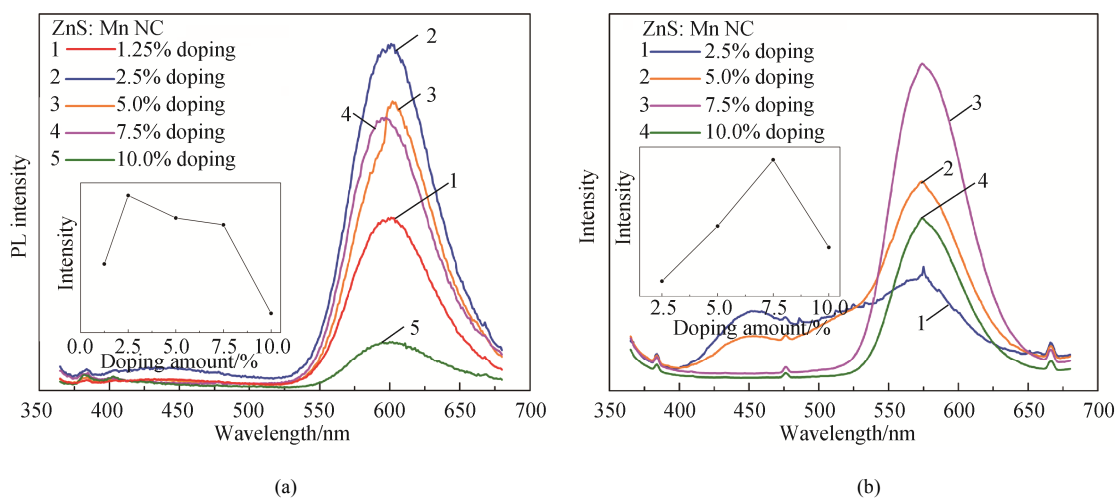


图 7 不同 Mn^{2+} 掺杂浓度的(a)ZnS:Mn 纳米晶和(b)ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃的 PL 谱, 插图不同浓度 PL 强度的点线图

Fig. 7 PL spectra of (a) ZnS:Mn nanocrystals and (b) ZnS:Mn nanocrystals embedded glass with different Mn^{2+} doping concentrations

3 结论

以介孔氧化硅粉体和 ZnS:Mn 纳米晶粉体为原料, 利用 SPS 技术在 980 °C 10 min 内成功制备 ZnS:Mn 纳米晶复合玻璃。表征了样品的晶体结构与微观形貌, 说明纳米晶在玻璃基质中分布均匀, 且快速的烧结过程也有效抑制了纳米晶的进一步热生长。研究了样品的光学性能, 得到的荧光玻璃样品在 575 nm 处具有强橙光发射, 并证实了可在热作用下促进 Mn^{2+} 的扩散及实现在 ZnS 纳米晶中的有效掺杂。同时, 并未发现大量缺陷态的存在, 也侧面反映了该制备方式对纳米晶具有良好的组分可控性。最后通过与真空热处理的 ZnS/Mn 颗粒复合玻璃进行对比, 表明纳米晶的直接复合更有利于 Mn^{2+} 的掺杂。

参考文献:

- [1] LITA A, WASHINGTON II A L, STROUSE G F, et al. Stable efficient solid-state white-light-emitting phosphor with a high scotopic/photopic ratio fabricated from fused CdSe-silica nanocomposites[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(36): 3987–91.
- [2] LIU M C, WANG L Z, LU G Q, et al. Twins in $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solution: Highly efficient photocatalyst for hydrogen generation from water[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4): 1372–1378.
- [3] SAIKIA K, DEB P, KALITA E. Facile synthesis of highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dot for biomedical imaging[J]. *Curr Appl Phys*, 2013, 13(5): 925–930.
- [4] SOHEYLI E, SAHRAEI R, NAZARI F, et al. Luminescent, low-toxic and stable gradient-alloyed Fe:ZnSe(S)/ZnSe(S) core:shell quantum dots as a sensitive fluorescent sensor for lead ions[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(44): 445602.
- [5] ZHOU R H, SUN S K, LI C H, et al. Enriching Mn-doped ZnSe quantum dots onto mesoporous silica nanoparticles for enhanced fluorescence/magnetic resonance imaging dual-modal bio-imaging[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(40): 34060–34067.
- [6] KARAN NI S, SARMA D D, KADAM R M, et al. Doping transition metal (Mn or Cu) ions in semiconductor nanocrystals[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(19): 2863–2866.
- [7] YANG Y A, CHEN O, ANGERHOFER A, et al. Radial position controlled doping in CdS ZnS core shell nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12428–12429.
- [8] ZHANG J T, DI Q M, LIU J, et al. Heterovalent doping in colloidal semiconductor nanocrystals: Cation-exchange-enabled new accesses to tuning dopant luminescence and electronic impurities[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(19): 4943–4953.
- [9] LIU J, ZHAO Q, LIU Jialong, et al. Heterovalent-doping-enabled efficient dopant luminescence and controllable electronic impurity via a new strategy of preparing II-VI nanocrystals[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(17): 2753–61.
- [10] ZENG R S, ZHANG T T, Z D G, et al. Highly Emissive, Color-tunable, phosphine-free Mn:ZnSe/ZnS core/shell and Mn:ZnSeS shell-alloyed doped nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(7): 3005–3010.
- [11] PRADHAN N, D S D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(21): 2818–2826.
- [12] SILVER J, MARSH P J, FERN G R, et al. ZnCdS:Cu, Al, Cl: A near infra-red emissive family of phosphors for marking, coding, and identification[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2018, 7(1): R3057–R63.
- [13] DALPIAN G M, CHELIKOWSKY J R. Self-purification in semiconductor nanocrystals[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(22): 226802.
- [14] ERWIN S C, ZU L, HAFTEL M I, et al. Doping semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2005, 436(7047): 91–94.
- [15] ZENG R S, MICHAEL R, XIE R G, et al. Synthesis of highly emissive mn-doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(6): 2107–2113.
- [16] KHON E, LAMBRIGHT S, KHON D, et al. Inorganic solids of CdSe nanocrystals exhibiting high emission quantum yield[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(17): 3714–3722.
- [17] NGUYEN THANH-DINH, HAMAD W Y, J. M M. CdS quantum dots encapsulated in chiral nematic mesoporous silica: new iridescent and luminescent materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(6): 777–783.
- [18] XU K, CHUNG W J, J. H. CdS Quantum dots in glass: “Modification of photoluminescence by silver doping”[J]. *INT J APPL GLASS SCI*, 2011, 2(3): 157–161.
- [19] PANMAND R P, TEKALE S P, DAWARE K D, et al. Characterisation of spectroscopic and magneto-optical faraday rotation in Mn^{2+} -doped CdS quantum dots in a silicate glass[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152696.
- [20] LIU J Y, LIU C X, ZHENG Y G, et al. Three types of site of Mn^{2+} in ZnS:Mn²⁺ nanocrystal/Pyrex glass composites[J]. *J Phys Condens Matter*, 1999, 11: 5377–5384.
- [21] LI K, LIU C, ZHAO Z Y, et al. Optical properties of Cu ions-doped ZnSe quantum dots in silicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 5080–5088.
- [22] LOURENCO S A, DANTAS N O, SILVA R S. Growth kinetic on the optical properties of the $Pb_{(1-x)}Mn_{(x)}Se$ nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn^{2+} concentration[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(31): 11040–11047.
- [23] SILVA R S, BAFFA O, CHEN F, et al. Luminescence in semimagnetic $Pb_{1-x}Mn_xSe$ quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes[J]. *Chem Phys Lett*, 2013, 567: 23–26.
- [24] LIU C X, LIU J Y, DOU K. EPR study of ZnS: Mn^{2+} nanocrystals in Pyrex glasses[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2005, 5(9): 1552–1556.
- [25] CHEN D, WAN Z, ZHOU Y, et al. Tuning into blue and red: europium single-doped nano-glass-ceramics for potential application in photosynthesis[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(13): 3141–3149.
- [26] LI K, YE Y, ZHANG W C, et al. Modulation of the optical properties of ZnS QD-embedded glass through aluminum and manganese doping[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(34): 11261–11271.
- [27] XIA M L, LIU C, ZHAO Z Y, et al. Formation and optical properties of ZnSe and ZnS nanocrystals in glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2015, 429: 79–82.
- [28] LIU X Y, GUO H, LIU Y, et al. Thermal quenching and energy transfer in novel Bi^{3+}/Mn^{2+} -co-doped white-emitting borosilicate glasses for UV LEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(13): 2506–2512.
- [29] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 97:

38–96.

- [30] 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.
- [31] DENG Z, TONG L, FLORES M, et al. High-quality manganese-doped zinc sulfide quantum rods with tunable dual-color and multiphoton emissions[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(14): 5389–5396.
- [32] YANG X, PU C, QIN H, et al. Temperature- and Mn^{2+} concentration-dependent emission properties of Mn^{2+} -doped ZnSe nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(6): 2288–2298.

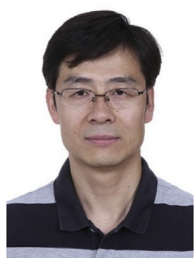
※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王建成，东华大学材料科学与工程学院在读博士研究生。本科毕业于天津工业大学，主要研究方向为半导体纳米材料缺陷态及其光学性能的研究。



江莹，博士，东华大学材料科学与工程学院特聘教授，并兼任东华大学功能材料研究中心主任。江莹博士于 1994 年毕业于日本东北大学，获得博士学位。1999 年至 2009 年期间在中国科学院上海硅酸盐研究所工作。主要研究方向为粉末工程和烧结技术，包括微结构可控功能陶瓷材料的快速制备、高性能热电和光电材料的制备与器件组装。



王连军，博士，东华大学材料科学与工程学院教授，并兼任先进玻璃制造技术教育部工程研究中心主任。王连军博士于 2002 年毕业于大连理工大学化学工程专业，获得博士学位。2002-2004 年在中国科学院上海硅酸盐研究所以及 2007-2008 年在斯德哥尔摩大学进行博士后研究工作。主要研究方向集中在具有全尺度多级结构的纳米复合材料的设计和可控制备，及其在能源相关领域和 LED 领域的应用。



周蓓莹，博士，东华大学功能材料研究中心助理研究员。周蓓莹博士于 2017 年毕业于东华大学材料学专业，获得博士学位。主要研究方向为光功能玻璃陶瓷的可控制备，及其在 LED、激光领域的应用。