

水相制备 CdSe 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点

周蓓莹, 王明辉, 江 莞

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



王明辉

摘要: 因具有较宽的可调控发光范围, CdSe 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点受到了研究者的普遍关注。采用水相回流法合成了 CdSe 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点, 并结合透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和荧光光谱(PL)对样品进行表征。TEM 结果表明, 合成的量子点粒径分布较宽且结晶度较高; 从 XRD 分析结果可以看出, CdSe 量子点为闪锌矿结构, 沿着晶面向外生长 ZnS 壳层后, 谱峰向高角度偏移; 从 UV-Vis 和 PL 分析结果可以看出, CdSe 量子点于 500 nm 处出现吸收肩峰, 于 644 nm 处出现半高宽较宽的缺陷发光峰; 随着反应时间的延长, 于 577 nm 处出现本征发光峰。包覆了 ZnS 壳层后, 量子点不仅发光强度明显增大, 而且稳定性显著提高。该合成方法节能环保、生产效率高, 具有较大的应用空间。

关键词: CdSe 量子点; CdSe/ZnS 量子点; 核壳结构; 水相制备; 发光性能调控

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)05-0389-06

Preparation of CdSe and CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots in Aqueous Phase

ZHOU Beiyang, WANG Minghui, JIANG Wan

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Due to the wide range of tunable emission peaks, CdSe quantum dots (QDs) and CdSe/ZnS core-shell QDs have attracted many attentions from researchers. Refluxing method was adopted to synthesize CdSe QDs and CdSe/ZnS core-shell QDs, and transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy (UV-Vis) and photoluminescence spectra (PL) were used for characterization in this paper. The TEM images show that the size distribution of QDs is wide and the crystallinity is high. From the XRD spectra, it can be found that CdSe QDs possess zinc-blende structure, and the peak shifts to higher angle when ZnS shells are grown along the crystal plane by epitaxial growth method. From the UV-Vis and PL spectra of CdSe QDs, an absorption peak and a defect emission peak with large half width can be detected at 500 nm and 644 nm, respectively. With the refluxing time increasing, an intrinsic emission peak occurred at 577 nm. The ZnS outer layer can not only increase the luminescence intensity of CdSe QDs, but also further improve the stability. This synthesis method saves energy, possesses high production efficiency, friendly environmental protection, which has a larger application area.

Key words: CdSe QDs; CdSe/ZnS QDs; core-shell structure; aqueous phase; optical property control

1 前言

由于独特的量子尺寸效应、介电限域效应、表面效应等, 量子点(Quantum Dots, QDs)具有与块体半导体显

著不同的光学性能, 因此被广泛应用于纳米探测器^[1-3]、生物标记^[4,5]、光电器件^[6,7]以及太阳能电池^[8-10]等领域。量子点所具有的优异光学特性, 如窄且对称的荧光发射峰、宽激发波段、高量子产率, 尤其是随着化学组分、颗粒尺寸与形貌而变化的光学特性^[11], 引起了研究者的普遍关注。其中 CdSe 量子点因其较小的带隙能(2.24 eV), 较大的可调控发光区域而被广泛研究。

目前, 制备 CdSe 量子点最常用的方法为有机相热注入法^[12,13]。该方法是将前驱体溶液快速注入热的有机反应溶液中, 使溶液过饱和度迅速增加, 纳米晶粒迅速成

收稿日期: 2017-04-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51272042)

第一作者: 周蓓莹, 女, 1990年生, 博士研究生

通讯作者: 王明辉, 女, 1973年生, 实验师, Email:
wmh@dhhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.05.10

核并长大的一种合成工艺。这种有机相合成法存在试剂毒性强、试验成本高、操作安全性低等诸多缺点^[14], 限制了其进一步的应用与发展。水相制备量子点具有试剂廉价、操作简单、无毒、环境友好等优势。同时, 水相制备的量子点具有良好的生物相容性, 可以直接应用于生物体系。最常见的水相法制备 CdSe 量子点称为热循环法(回流法)。该方法是指在一定的 pH 条件下, 利用具有较低沸点的表面活性剂包裹住单一前驱体, 达到与其他前驱体分离的目的。在单一容器内, 以水为溶剂, 通过加热回流的方式, 除去包裹在前驱体外层的表面活性剂, 使两种或三种前驱体相互反应从而获得理想的量子点。最常见的表面活性剂有巯基乙酸、3-巯基丙酸^[15]、谷胱甘肽^[16]等, 其中以巯基乙酸效果最佳、应用最广。

与此同时, 由于不稳定的表面态, 如大量的非对称悬空键和表面缺陷, 裸露的量子点的应用方面具有较大的局限性^[17], 如易光致分解、共轭团聚、快速光淬灭以及具有生物毒性等。因此, 研究者们采用在量子点表面包覆无机壳层的手段^[18]以保护量子点。多种宽带隙半导体材料, 包括 CdS^[19]、ZnS^[20]和 ZnO^[21]被用作壳层材料。因与 CdSe、CdTe 核层具有较小的晶格失配, CdS 壳层更容易通过外延生长法生长于核层量子点表面, 并能提高光致发光量子点产率。但是 Cd 原子的生物毒性仍不能避免。众所周知, ZnS 是一种毒性低且化学稳定性较高的半导体材料, 作为壳层材料而被广泛研究。此外, ZnS 的带隙(3.6 eV)相对较大, 电子和空穴的波函数被限制于核区域, 从而可以降低表面态和缺陷位的非辐射复合的可能性, 进一步提高量子点的发光强度。Painuly 等^[22]利用醋酸锌作为壳层前驱体, 在 CdSe 核层外包裹了 ZnS, 得到粒径约为 3.8 nm 的量子点。然而由于高氯酸镉以及硫脲等见光易分解, 对于实验条件要求较高。

本文采用水相回流法, 以巯基乙酸作为稳定剂合成 CdSe 量子点, 并通过改变回流时间与 Cd 前驱体溶液的 pH 值, 研究其对量子点发光性能的影响, 调节量子点的发光谱峰。此外, 由于裸露的量子点发光强度较弱, 作者课题组在此基础上包覆 ZnS 壳层, 并研究了壳层的包覆对于量子点发光性能的影响。与此同时, 还研究了回流时间以及 ZnS 壳层前驱体溶液的 pH 值对于 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的发光性能的影响。

2 实 验

2.1 所用试剂

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)、硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氧化硒(SeO_2)、氯化锌(ZnCl_2)、硼氢化钠(NaBH_4)、氢氧化钠(NaOH)、巯基乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

均为中国医药(集团)上海化学试剂公司生产的分析纯试剂。以上试剂均未经纯化直接使用, 实验用水均为去离子水。

2.2 合成方案

2.2.1 CdSe 量子点的合成

称取 0.4567 g (2 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 溶解于 100 mL 水溶液中; 量取 0.3 mL 巯基乙酸, 逐滴加入上述溶液。用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 至目标值, 溶液逐渐由白色变为澄清透明。剧烈搅拌一段时间后, 依次加入 0.1 g NaBH_4 (过量)与 0.111 g (1 mmol) SeO_2 , 其中 NaBH_4 作为还原剂, 避免了反应过程中化合物的氧化。在氮气保护下, 前驱体溶液在 100°C 下进行回流反应, 逐渐由浅黄色转变为橙红色。反应结束后, 将溶液置于冷水中快速冷却, 得到 CdSe 量子点溶液。在溶液中加入体积比为 $V_{\text{乙醇}}: V_{\text{量子点溶液}}$ 为 3: 1 的乙醇溶液, 使量子点快速沉淀, 并在转速为 $7500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 5 min, 得到橙红色沉淀物, 烘干后即得 CdSe 量子点粉体。

2.2.2 CdSe/ZnS 量子点的合成

进一步合成 ZnS 壳层前驱体溶液: 将 0.1363 g (1 mmol) ZnCl_2 粉体溶解于 100 mL 去离子水, 逐滴加入 0.3 mL 巯基乙酸, 并用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 至目标值。搅拌 30 min 后, 溶液中加入 0.24 g (1 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 完成壳层前驱体溶液的制备。在已合成的 CdSe 量子点溶液中快速注入壳层前驱体溶液, 并在 100°C 条件下回流不同时间, 得到不同粒径尺寸的 CdSe/ZnS 核壳结构量子点。同样地, 加入过量的乙醇溶液后, 在转速为 $7500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 5 min, 烘干得到 CdSe/ZnS 核壳结构量子点粉体。

2.3 表征手段

采用日本 JEOL 公司的 2100F 型透射电镜进行样品的微观形貌分析; 采用日本 RIGAKU 公司的 D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪进行样品的结构分析, 测试条件为: Cu 靶, 扫描电压为 40 kV, 电流为 200 mA, 广角扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$; 采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计测试样品的光吸收性能; 采用日本 JASCO 公司的 FP-6600 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行分析。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 1a 和 1b 分别为合成的 CdSe 量子点的 TEM、HRTEM 图谱。从图 1a 中可以看出, 合成的 CdSe 量子点呈颗粒状, 粒径分布较大, 小颗粒的粒径约为 3 nm, 大颗粒的粒径可至 10 nm 左右。从图 1b 中可以看出, 合成的 CdSe

量子点具有清晰的晶格条纹, 条纹间距为 0.337 nm, 对应于(111)晶面, 说明合成的量子点结晶度较高。图 1c 和 1d 分别为在 CdSe 量子点基础上合成的 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的 TEM、HRTEM 照片。相似地, 从图 1c 中可以看出, 合成的 CdSe/ZnS 量子点呈颗粒状, 形状以圆形为主, 且粒径要略大于原 CdSe 量子点。说明经过壳层的生长, 颗粒粒径变大, 形状更完整。从图 1d 中可以看出, 合成的 CdSe/ZnS 量子点同样具有清晰的晶格条纹,

条纹间距为 0.326 nm, 对应于(111)晶面, 且没有明显的核层与壳层的分界线。这是因为 ZnS 壳层是通过外延生长法沿着 CdSe 核结构的晶面向外生长, 且 CdSe 的晶格间距与 ZnS 的晶格间距十分相似, 在微结构上并没有明显的区别, 没有造成明显的晶格扭曲或变形, 这与 Dabbousi 等人^[23]合成的 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的形貌特征相类似。

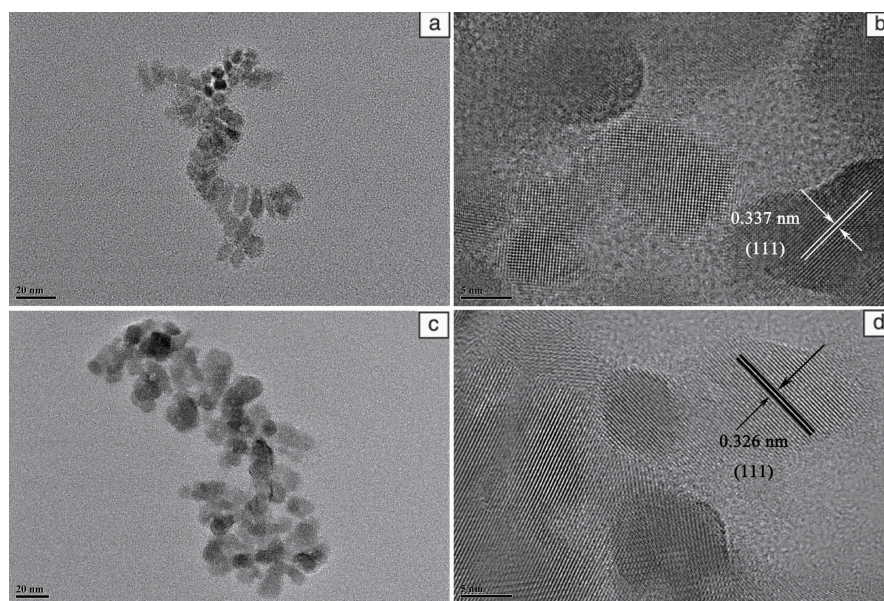


图1 CdSe 量子点的 TEM 照片(a)和 HRTEM 照片(b), 以及 CdSe/ZnS 量子点的 TEM 照片(c)和 HRTEM 照片(d)

Fig. 1 TEM and HRTEM images of the as-prepared CdSe QDs (a) and (b), and CdSe/ZnS core/shell QDs (c) and (d), respectively

3.2 结构分析

为了进一步研究所合成的 CdSe 量子点以及其 ZnS 核壳结构量子点的晶体结构, 作者课题组对上述量子点的粉体样品进行 XRD 分析。在图 2 中, 曲线 2 为 CdSe 量子点粉体的 XRD 图谱, 图中 3 个谱峰与标准卡片 JCPDS No. 65-2891 较完美地匹配, 证明合成的 CdSe 量子点具有闪锌矿结构。曲线 1 为 CdSe/ZnS 核壳结构量子点粉体的 XRD 图谱。从图谱中可以发现, 加入 ZnS 壳层前驱体溶液后, 谱峰的半高宽变窄。利用谢乐公式对上述量子点粉体进行粒径计算, 如式(1)所示:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

其中 D 为粒径大小(nm); K 为谢乐常数, 值为 0.89; λ 为 X 射线波长, 为 0.154 nm; β 为 XRD 衍射峰的半高宽; θ 为衍射峰所对应的衍射角, 转化为弧度进行计算。经过计算得到 CdSe 量子点的平均粒径为 4.03 nm, 而 CdSe/ZnS 量子点的平均粒径为 4.42 nm, 由数据可得量子点粒径明显增大。此外, 从图 2 中还可以看出, 包覆 ZnS 壳层后 3 个谱峰逐渐向高角度偏移, 更靠近 ZnS 晶

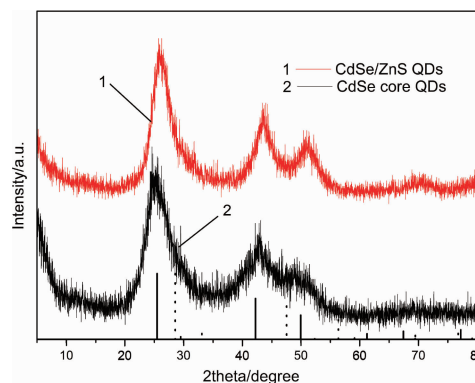


图2 CdSe 量子点及 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的 XRD 图谱; 底部的实线和虚线分别对应了闪锌矿结构 CdSe 的标准卡片(JCPDS No. 65-2891)和块体 ZnS 的标准卡片(JCPDS No. 65-9585)

Fig. 2 Powder XRD spectra of as-synthesized CdSe QDs and CdSe/ZnS core/shell QDs; positions of XRD peaks for the zinc-blende bulk CdSe (JCPDS No. 65-2891) and bulk ZnS (JCPDS No. 65-9585) were given by vertical solid and dashed lines shown below, respectively

体的特征峰(标准卡片 JCPDS No. 65-9585), 且没有新的谱峰形成。这进一步说明了 ZnS 壳层通过外延生长的方式包覆于 CdSe 量子点表面, 与 TEM 所得结论相一致。

3.3 光学性能分析

在 Cd 前驱体溶液 pH 值为 8 的条件下, 反应 2 小时合成的 CdSe 量子点的紫外-可见光吸收光谱及荧光光谱如图 3 所示。图中, 在 500 nm 处出现明显的吸收肩峰。根据该吸收波长, 可计算得到球形 CdSe 量子点的粒径, 如式 2 所示^[24]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2)$$

其中 $\Delta E_g = (E_g^n - E_g^b)$ 表示为纳米颗粒的能隙与块体材料能隙的差值, CdSe 块体材料的能隙值为 $E_g^b(\text{CdSe}) = 1.74 \text{ eV}$; h 为普朗克常数; a 为纳米颗粒粒径大小; m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量。计算得到 CdSe 量子点粒径为 3.9 nm, 与 XRD 的数据较为一致。此外, 在 644 nm 处出现明显的发光峰, 谱峰的半高宽约为 150 nm。通过与文献^[25]比对发现, 此处的发射峰为表面缺陷发射峰, 而较宽的谱峰半高宽也说明了合成的量子点粒径分布较大, 尺寸不够均一。吸收峰与发射峰之间存在较大的斯托克斯位移(144 nm), 有效地避免了重吸收现象, 有利于提高量子点的发光性能。

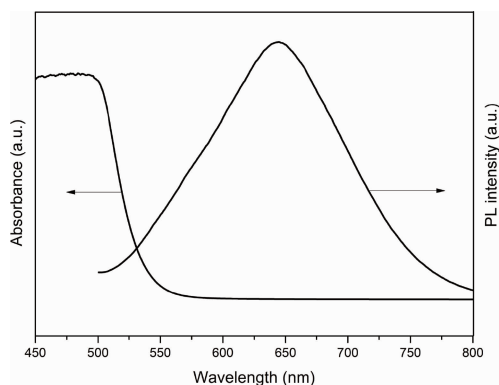


图 3 CdSe 量子点的紫外-可见光吸收光谱与荧光光谱

Fig. 3 UV-Vis and photoluminescence (PL) spectra of CdSe QDs

3.3.1 回流时间对 CdSe 量子点及其 ZnS 核壳量子点发光性能的影响

恒定 Cd 前驱体溶液的 pH 值为 8, 作者课题组研究回流时间对 CdSe 量子点发光性能的影响。从图 4 中可以看到, 随着回流时间的延长, 缺陷发光峰的位置并没有明显的变化。而当回流时间长于 6 h 时, 于 577 nm 左右处出现小的谷峰, 为量子点的本征发光峰。这说明反应开始时, 本征发射峰较弱, 被缺陷发射峰所掩盖, 随着反应时间的延长, 晶粒生长更为完善, 本征发光峰逐渐显现。较块体 CdSe 的发光峰(716 nm)相比, 本征发光峰

蓝移了 139 nm。这说明量子点粒径较小, 受到量子限域效应影响, 发光谱峰明显蓝移。

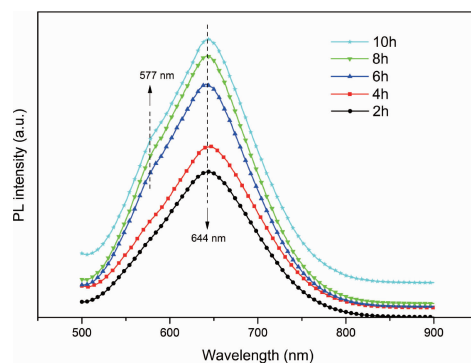


图 4 不同回流时间合成的 CdSe 量子点的荧光谱图

Fig. 4 Temporal evolution of PL spectra of CdSe QDs

当 ZnS 壳层前驱体 pH 值为 8 时, 作者课题组在 CdSe 量子点的基础上包覆 ZnS 壳层, 并研究其发光性能, 如图 5 所示。CdSe/ZnS 核壳结构量子点的发光强度远远大于 CdSe 核量子点, 约为 4 倍, 且谱峰位置也发生了约 15 nm 的红移。这是因为通过外延生长, 量子点颗粒长大, 表面缺陷情况增多且更为复杂, 强度明显增大。同时, 由于包覆了宽带隙 ZnS 壳层后, 核层量子点的电子云被限制在壳层内部, 产生限域效应, 从而使发射光谱明显红移, 与 Kumar 等人^[26]所报道的现象一致。同时, 随着回流时间的延长, 谱峰位置与发光强度无明显变化, 说明颗粒生长受 ZnS 壳层保护, 较为稳定。

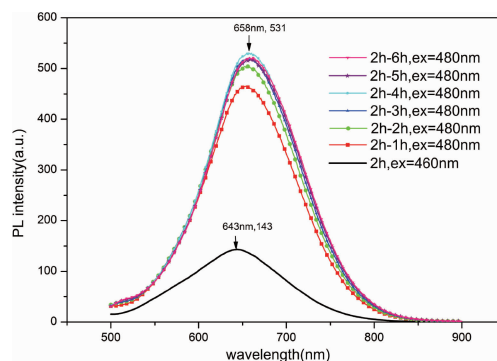


图 5 CdSe 量子点及不同回流时间下合成 CdSe/ZnS 量子点的荧光谱图

Fig. 5 PL spectra of as-prepared CdSe QDs and CdSe/ZnS QDs with varied reflux time

3.3.2 前驱体 pH 值对 CdSe 量子点及其 ZnS 核壳量子点发光性能的影响

作者团队进一步研究 Cd 前驱体溶液 pH 值对于 CdSe 量子点发光性能的影响, 如图 6 所示。随着 pH 值的增大, CdSe 量子点的谱峰先红移后蓝移, 且变化趋势并不

显著。这是因为在碱性条件下, NaBH_4 的还原性显著增强, 使得 Se 原子更容易与 Cd 原子结合, 结构更完善。因此, 形成的表面缺陷也较浅, 发射光波长更长, 谱峰向红光波段偏移。同时, 作为稳定剂的巯基乙酸在碱性条件下容易发生水解而失效, 使得表面缺陷加深, 谱峰蓝移。因此, 当 pH 值增大时, 在上述两种情况共同作用下, 量子点的发光性能变化并不明显。

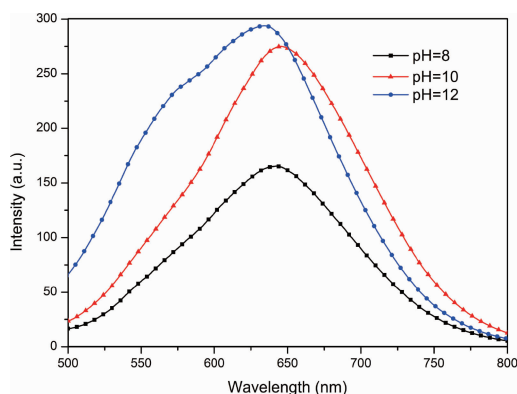


图6 不同 Cd 前驱体 pH 值条件下合成 CdSe 量子点的荧光谱图

Fig. 6 PL spectra of as-prepared CdSe QDs varied with the pH values of Cd^{2+} precursor

在 Cd 前驱体 pH 值为 8, 反应时间恒定为 2 h 的条件下, 作者课题组进一步研究了 ZnS 壳层前驱体溶液 pH 值对于 CdSe/ZnS 量子点发光性能的影响, 如图 7 所示。随着 pH 值的增大, CdSe/ZnS 量子点的谱峰逐渐红移, 且发光强度逐渐减弱。这是因为巯基乙酸在强碱性溶液中容易水解而释放 S^{2-} , 进而促进 ZnS 壳层的生长, 使得量子限域效应更为明显。

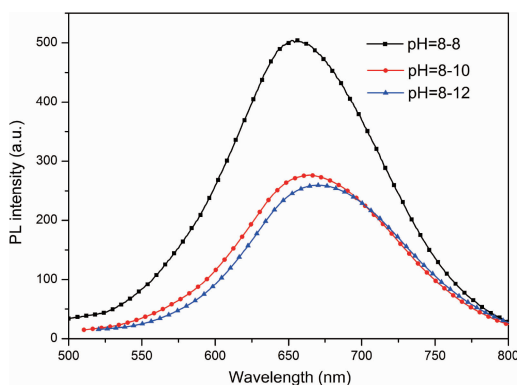


图7 不同 ZnS 壳层前驱体 pH 值条件下合成 CdSe/ZnS 核壳量子点的荧光谱图

Fig. 7 PL spectra of as-synthesized CdSe/ZnS QDs varied with the pH values of ZnS shell precursor

3.3.3 ZnS 壳层对量子点稳定性的影响

作者课题组通过对比量子点溶液与离心-烘干后得

到的量子点粉体的发光性能研究包覆 ZnS 壳层后量子点的稳定性, 如图 8 所示。图 8a 为 CdSe 量子点溶液与粉体的荧光谱图对比图。可以明显看到, 经过离心-烘干后, CdSe 量子点的发光峰位置基本不变, 但是谱峰半高宽增大约 65 nm。说明 CdSe 量子点稳定性较差, 经过离心-烘干等处理后, 部分颗粒团聚、长大, 粒径分布更大。而 CdSe/ZnS 核壳量子点的发光峰位置与半高宽却没有明显变化, 见图 8b。这说明, ZnS 壳层能够有效地保护了 CdSe 核结构, 提高其稳定性, 有利于工业生产中的应用。

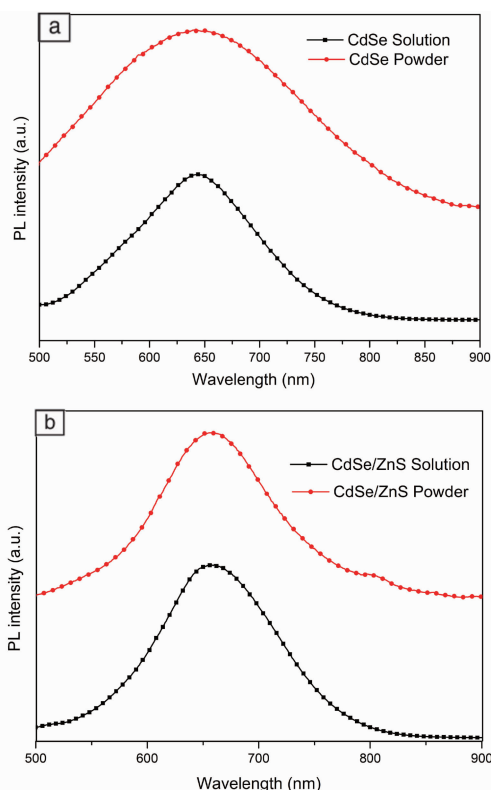


图8 CdSe 量子点(a)及 CdSe/ZnS 核壳量子点(b)溶液及粉体的荧光谱图

Fig. 8 PL spectra of as-prepared CdSe QDs (a), CdSe/ZnS QDs (b) solution and powder

4 结 论

本文采用了一种热回流法在较低的温度下合成了水相 CdSe 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点。量子点粒径分布较大, 且晶格条纹清晰, 具有较高的结晶度。CdSe 量子点呈闪锌矿结构, 随着 ZnS 壳层的包覆, 谱峰向 ZnS 晶体特征峰偏移。CdSe 量子点于 500 nm 处出现吸收肩峰, 于 644 nm 处出现缺陷发光峰, 且随着回流时间的延长, 缺陷发光峰无明显变化, 并于 577 nm 处逐渐出现本征发光峰。包覆 ZnS 壳层后, 量子点发光峰强度显著增

大, 谱峰红移。随着回流时间的延长, CdSe/ZnS 核壳量子点发光性能较为稳定; 随着 ZnS 壳前驱体 pH 值增大, 量子点谱峰发生红移。更重要的是, 包覆 ZnS 壳层后, CdSe 量子点的稳定性明显提高, 进一步扩大了工业化应用范围。该合成方法节能环保、生产效率高、具有较大的应用空间。

参考文献 References

- [1] Alivisatos A P. *Science*[J], 1996, 271(5251): 933–937.
- [2] Rogach A L, Gaponik N, Lupton J M, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(35): 6538–6549.
- [3] Qian L, Zheng Y, Xue J, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2011, 5(9): 543–548.
- [4] Bozyigit D, Yarema O, Wood V. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23(24): 3024–3029.
- [5] Zhang Yejun(张叶俊), Wang Qiangbin(王强斌). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2016, 1: 26–30.
- [6] Allen P M, Liu W, Chauhan V P, *et al.* *Journal of the American Chemistry Society*[J], 2010, 132(2): 470–471.
- [7] Miao S D, Hickey S G, Rellinghaus B, *et al.* *Journal of the American Chemistry Society*[J], 2010, 132(16): 5613–5615.
- [8] Xu R H, Wang Y X, Jia G Q, *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2007, 299(1): 28–33.
- [9] Booth M, Peel R, Partanen R, *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(43): 20559–20566.
- [10] Hu C, Aubert T, Justo Y, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2014, 25(17): 175302.
- [11] Shen Wei(沈 炜), Tang Haiyan(唐海燕), Deng Zhengtao(邓正涛). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2017, 2: 1–5.
- [12] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *Journal of the American Chemistry Society*[J], 1993, 115: 8706–8715.
- [13] Katari J E B, Colvin V L, Alivisatos A P. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1994, 98(15): 4109–4117.
- [14] Peng Z A, Peng X. *Journal of the American Chemistry Society*[J], 2001, 123(1): 183–184.
- [15] Aboulaich A, Billaud D, Abyan M, *et al.* *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2012, 4(5): 2561–2569.
- [16] Shen Q H, Liu Y. *NANO: Brief Reports and Reviews*[J], 2012, 7: 1–11.
- [17] Huang H Q, Liu J L, Han B F, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2012, 132(4): 1003–1009.
- [18] Liu J A, Bu W B, Pan L M, *et al.* *Angewandte Chemie – International Edition*[J], 2013, 52(16): 4375–4379.
- [19] Gui R J, An X Q. *RSC Advances*[J], 2013, 3(43): 20959–20969.
- [20] Lou Y B, Zhao Y X, Chen J X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(4): 595–613.
- [21] Aldeek F, Balan L, Medjahdi G, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(45): 19458–19467.
- [22] Painuly D, Bhatt A, Krishnan V K. *AIP Conference Proceedings*[J], 2013, 1536: 63–64.
- [23] Dabbousi B O, Rodriguez–Viejo J, Mikulec F V, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1997, 101(46): 9463–9475.
- [24] Kalasad M N, Rabinal M K, Mulimani B G. *Langmuir* [J], 2009, 25(21): 12729–12735.
- [25] Wang Y L, Yang H, Xia Z Y, *et al.* *Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2011, 32(7): 2316–2318.
- [26] Kumar H, Barman P B, Singh R R. *Physica E – Low – Dimensional Systems & Nanostructures*[J], 2015, 67: 168–177.

(编辑 盖少飞)