

文章编号:1001-9014(2005)02-0084-05

不同尺寸 ZnS:Mn 纳米粒子的静压光致发光研究

苏付海¹, 马宝珊¹, 丁琨¹, 李国华¹, CHEN Wei²

(1. 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083;

2. Nomadics, Inc., 1024 South Innovation Way, Stillwater, OK 74074 USA)

摘要:测量了 ZnS:Mn 纳米粒子以及相应体材料在不同压力下的光致发光谱. 随压力增大, 来源于 Mn^{2+} 离子的 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 跃迁的桔黄色发光明显红移. 体材料和 10, 4.5, 3.5, 3 nm 的 ZnS:Mn 纳米粒子中 Mn^{2+} 发光的压力系数分别是 -29.4 ± 0.3 和 -30.1 ± 0.3 , -33.3 ± 0.6 , -34.6 ± 0.8 , -39 ± 1 meV/GPa, 压力系数的绝对值随粒子尺寸减小而增大, 该种尺寸关系由晶体场场强 Dq 和 Racah 参数 B 值的尺寸依赖性引起. 1 nm 样品的 Mn^{2+} 发光的特殊压力行为是因为样品的粒子尺寸比较小, 另外, 分布在 Y 型沸石中的纳米粒子的表面状况也不同于其它样品.

关键词:光致发光; 流体静压; ZnS:Mn; 纳米粒子

中图分类号:24095 **文献标识码:**A

INVESTIGATION OF PHTOLUMINESECENCE UNDER HYDROSTATIC PRESSURE IN DIFFERENT SIZED ZnS:Mn NANOPARTICLES

SU Fu-Hai¹, MA Bao-Shan¹, DING Kun¹, LI Guo-hua¹, CHEN Wei²

(1. National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

2. Nomadics, Inc., 1024 South Innovation Way, Stillwater, OK 74074, USA)

Abstract: The PL spectra for the 10, 4.5, 3.5, 3, 1 nm sized ZnS: Mn^{2+} nanoparticles and corresponding bulk material under different pressures were investigated. The orange emission band originated from the ${}^4T_1-{}^6A_1$ transition of Mn^{2+} ions showed obvious red shift with the increasing of pressures. The pressure coefficients of Mn-related emissions measured from bulk, 10, 4.5, 3.5 and 3 nm samples are -29.4 ± 0.3 , -30.1 ± 0.3 , -33.3 ± 0.6 , -34.6 ± 0.8 and -39 ± 1 meV/GPa, respectively. The absolute value of the pressure coefficient increases with the decrease of the size of particles. The size dependence of crystal field strength Dq and Racah parameter B accounts for the size behavior of the Mn-related emission in ZnS:Mn nanoparticles. The pressure behavior of Mn-related emission in the 1 nm sized sample is somewhat different from that of other nanoparticles. It may be due to smaller size of 1 nm sample and the special surface condition since ZnS nanoparticles are formed in the cavities of zeolite-Y for the 1 nm sample.

Key words: photoluminescence; hydrostatic pressure; ZnS:Mn; nanoparticles

引言

纳米半导体粒子是近年来国内外的一个研究热点, 其主要原因是因为它在新型发光材料方面有潜在的应用前景. 然而, 由于和纳米粒子表面态相关的非辐射复合的影响, 纳米半导体微粒的发光效率往往很低. 为了克服这些缺点, 人们开始尝试一种新的途径: 有意在纳米粒子中引入发光中心, 使激发的载流子转移到

发光中心上, 从而提高发光效率. 在 1994 年, R. N. Bhargava^[1] 等人首次发现在 ZnS 纳米粒子中掺入 Mn 后, Mn^{2+} 的桔黄色辐射的发光效率比相应体材料有很大的提高, 并且复合载流子的寿命大大缩短. 自此, 掺杂纳米半导体微粒成为一个研究热点. 在材料的制备^[2,3], 结构的分析^[4,5], 光学性质的测定^[6,7] 等方面都有较深入的研究.

目前为止, 对掺杂纳米半导体微粒中所观察到

收稿日期: 2004-04-12, 修回日期: 2004-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60076012 和 10334040)

作者简介: 苏付海(1976-), 男, 河南泌阳县人, 博士研究生, 主要从事半导体材料光学性质的研究.

Received date: 2004-04-12, revised date: 2004-11-16

的这种现象的解释仍然存在争议. Bhargava^[1] 等人认为,在 ZnS:Mn²⁺ 纳米粒子中, Mn 离子的 d 电子态与 ZnS 基体的 sp 电子态的耦合导致了 Mn²⁺ 的⁴T₁-⁶A₁ 态跃迁几率的提高以及载流子寿命的缩短. 然而根据 Bol 等人的报道,这种快速的载流子复合和缺陷态有关^[8]. 静高压有助于改变原子间距以及杂质离子周围的晶体场,因而静压条件下的光致发光谱是研究材料的杂质电子态之间,杂质电子态与基体能带之间相互作用的有效方法. 该工作的主要目的是研究 Mn²⁺ 离子和 ZnS 基体的相互作用与纳米粒子尺寸的关系.

1 样品和实验

ZnS:Mn²⁺ 纳米粒子用溶胶-凝胶方法制备. Mn 掺杂通过在溶液中同时加入 Zn 和 Mn 的化合物实现. 样品的具体制备过程可参阅文献[3, 9, 10], 纳米微粒的平均直径、结构、及 Mn²⁺ 离子在样品中的分布分别通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM), X 射线衍射(XRD)和低温透射电子显微镜(Cryo-TEM)来测定^[9]. 我们共制备了一系列不同尺寸样品,其中平均直径为 3nm 和 4.5nm 的样品微粒表面用甲基丙烯酸包覆以防止纳米粉末的团聚. 3.5nm 直径样品的微粒表面被甲基丙烯酸和柠檬酸包覆, 10nm 直径的样品微粒没有任何表面修饰,而 1nm 直径的 ZnS:Mn 纳米微粒是通过高温下的固态扩散技术将微粒分布在 Y 型沸石的直径为 1.3nm 的细孔中制成. 通常的 ZnS:Mn 粉末被用来作为对照的体材料样品. 静高压由金刚石对顶砧压室产生,传压介质为 4: 1 的甲醇乙醇混合液. 压力的大小用红宝石的 R₁ 峰的位移来标定,压力范围为 0 ~ 6GPa. 所用的激发光源分别是 He-Cd 激光器的 325nm 线和 Ar⁺ 离子激光器的 488nm 线,光致发光信号经 JY-HRD-2 双光栅单色仪分光后由 GaAs 阴极光电倍增管探测接收,测量在室温下进行.

2 结果和讨论

图 1 是在 488nm 激发下不同尺寸的 ZnS:Mn 纳米粒子以及对照的 ZnS:Mn 体材料的致发光谱,微粒尺寸分别是 10、4.5、3.5、3 和 1nm. 这些桔黄色发光峰来源于 Mn²⁺ 离子的⁴T₁-⁶A₁ 跃迁. 在尺寸比较小的样品的光谱中, Mn 发光峰的高能侧的肩和 ZnS 基质缺陷有关. 10nm 粒子和体材料样品的桔黄色发光峰的峰值能量相近,都在 2.13eV 左右. 4.5、3.5 和 3nm 微粒样品的发光峰稍有红移,分别是 2.09、

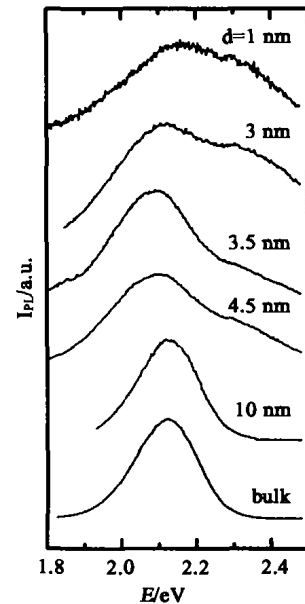


图 1 常压下不同尺寸的 ZnS:Mn 纳米粒子和体材料样品的光致发光谱. 激发光源是 488nm

Fig. 1 Normalized PL spectra of five ZnS:Mn²⁺ nanoparticle samples and bulk sample measured under atmospheric pressure. 488nm line of laser is used as excitation source

2.08 和 2.10eV,这是由于纳米粒子中 Mn 离子周围的晶体场与体材料中的稍有不同的缘故^[9]. 另外,直径为 1nm 的样品的光致发光谱比较弱也比较宽,其峰值能量移到了 2.15eV 左右. 发光带变宽可能由两个原因引起,其一是由于 1nm 样品的纳米微粒分布在 Y 型沸石中,因为 Y 型沸石有两种孔洞,直径分别为 1.3 和 0.4nm^[3],因而其尺寸分布不均匀,一定程度上导致了发光峰的展宽. 其二是在小直径的纳米粒子中, Mn²⁺ 离子更靠近微粒表面, Mn 离子周围的晶体场与 Mn 离子位于体内时有所不同.

图 2 是常温下所测得的平均直径为 10、4.5、3.5、3、1nm 的 ZnS:Mn 纳米粒子以及体材料在不同压力下的光致发光谱. 需要提出的是 3.5nm 样品所用的激发光波长是 325nm,而其它样品用的激发波长是 488nm. 正如图 2(c) 所示,在 325nm 激发下, ZnS:Mn 纳米粒子有两个发光峰. 其中位于 2.09eV 附近的桔黄色发光峰来源于 Mn²⁺ 离子中 d 电子的⁴T₁-⁶A₁ 跃迁,而位于 2.7eV 左右的蓝光峰则源于和 ZnS 基体表面缺陷态有关的施主-受主对跃迁^[11]. 随压力增大,与 Mn 有关的桔黄色发光峰向低能方向移动,而蓝光峰基本不随压力移动,蓝光峰的压力行为在文献[10]中有详细的讨论. Mn 发光的峰值能量和压力的关系在图 3 中画出,实线是最小二乘法拟合的结果,拟合得到的压力系数是 $-34.6 \pm 0.8 \text{ meV/GPa}$.

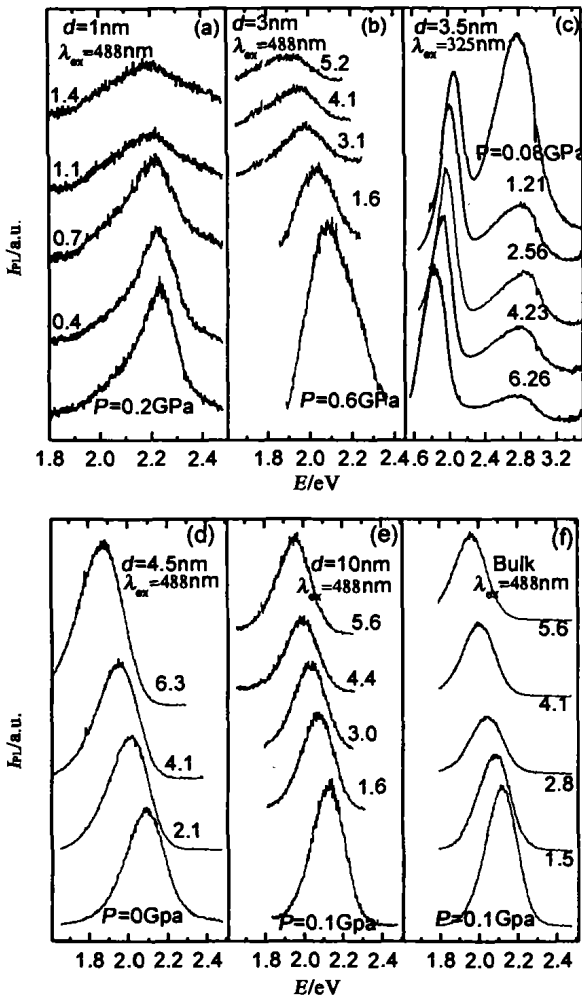


图2 ZnS:Mn 纳米粒子和体材料样品的不同压力下的光致发光谱, 激发波长分别是 488nm 和 325nm (a), (b), (c), (d), (e), (f) 分别对应 1nm, 3nm, 3.5nm, 4.5nm, 10nm 和体材料的样品。
 Fig. 2 PL spectra of ZnS:Mn nanoparticles and bulk material at selected pressures excited by 488nm or 325nm laser line, (a), (b), (c), (d), (e) and (f) for 1nm, 3nm, 3.5nm, 4.5nm, 10nm sized and bulk, samples, respectively

从图(2)可以清楚的看出, 在波长为 488nm 的激光激发下, ZnS:Mn 纳米粒子和体材料只有来自 Mn^{2+} 离子跃迁的发光, 并且随着压力的增大所有样品的发光峰都向低能方向移动. 在 ZnS:Mn 中, Mn^{2+} 离子取代 ZnS 基体中 Zn^{2+} 离子的位置^[4], Mn 离子的 4G 组态的 d 电子态在 ZnS 的 T_d 对称的晶体场下分裂成 4A_1 (4E), 4T_2 和 4T_1 态. 从最低激发态 4T_1 到基态 6A_1 的跃迁发出 2.09eV 左右的桔黄色光. 根据晶体场理论, 各个能级的位置由相应材料的晶体场强度 Dq 和 Racah 参数 B, C 来决定. 随压力增大, 一方面, Mn-S 间距离减小, 晶体场强度 Dq 增大, 另一方面, Mn^{2+} 离子的 3d 电子波函数和 ZnS 的 sp 电子波函数的交叠增加, 从而引起 Racah 参数 B 值的

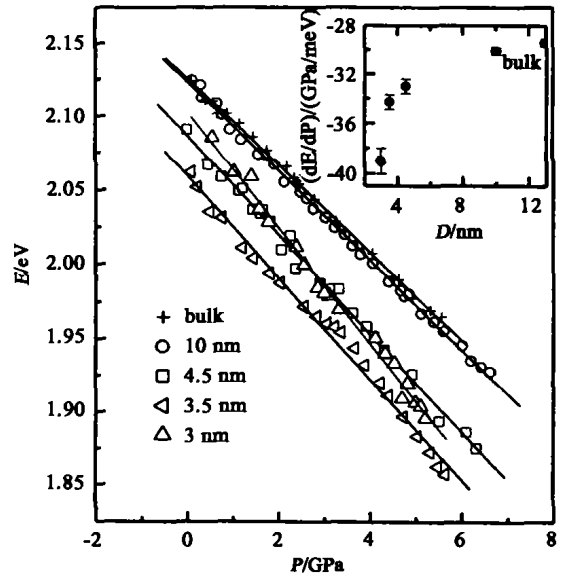


图3 纳米样品和体材料的 Mn^{2+} 发光的峰值能量的压力关系. 实线是最小二乘法拟合的结果. 插图中画出了压力系数和 ZnS:Mn 纳米粒子的粒子直径的函数关系, 体材料的压力系数在右轴上标出
 Fig. 3 Pressure dependence of Mn^{2+} emission in ZnS:Mn nanoparticles and corresponding bulk. The solid lines are the least-squares fit to the datas. The inset shows the variation of the pressure coefficient of the ZnS:Mn nanoparticles as a function of the diameter of particle. The value of the bulk is also drawn on the right vertical axis of the figure for comparison.

减小^[12]. Dq 的增大将导致晶体场引起的 4G 组态的分裂增大, 从而使 4T_1 激发态能级向低能方向移动. 同样, B 值的减小也会引起 4T_1 激发态与 6A_1 基态之间的跃迁能量的减小. 两者共同作用导致与 Mn 有关的桔黄色发光峰随压力红移. 不同样品的发光峰峰值能量和压力的关系在图 3 中画出, 图中实线是用最小二乘法对实验数据的拟合结果. 拟合得到的体材料和 10nm, 4.5nm, 3nm 样品的压力系数分别是 -29.4 ± 0.3 , -30.1 ± 0.3 , -33.3 ± 0.6 和 $-39 \pm 1 meV/GPa$. 再加上在 325nm 激发下测到的 3.5nm 样品的压力系数 $-34.6 \pm 0.8 meV/GPa$, 不同尺寸的 ZnS:Mn 纳米粒子中的 Mn 有关发光峰的压力系数和微粒尺寸的关系在图 3 的插图中画出. 从实验结果来看, 纳米粒子中 Mn 发光峰的压力行为显示出明显的尺寸依赖性. 纳米样品的压力系数的绝对值比体材料大, 并且随微粒尺寸的减小而增大. 也就是说微粒尺寸越小, 其 Mn^{2+} 离子发光峰随压力移动越快. Tanabe-Sugano 图^[13] 给出了 T_d 对称的晶体场下 d^n 电子组态的归一化能量 Dq/B 和 E/B 的关系. 而根据文献^[14] 的结果, Racah 参数比 C/B 和压力无关, 所以 Mn 离子中 4T_1 - 6A_1 的跃迁能量可以表达成

dDq/dP 和 dB/dP 的函数^[15],

$$\frac{dE}{dP} = \delta \frac{dDq}{dP} + (E_0 - Dq\delta) \frac{1}{B} \frac{dB}{dP} \quad (1)$$

其中 $\delta = d(E/B)/d(Dq/B)$, 该值可以根据不同材料的 Dq/B 的大小, 从 Tanabe-Sugano 图中对应点的斜率得到. 对于 ZnS:Mn 而言, δ 值约在 -10 左右. E_0 是 Mn 离子发光峰在零压下的能量. B 和 Dq 值可以从样品的激发谱获得^[9], 体材料和 10nm 样品的 B 和 Dq 值分别是 $609, 510\text{cm}^{-1}$; $512, 519\text{cm}^{-1}$. 方程的第一项表示晶体场的变化对压力系数的贡献, 在点离子模型中, Dq 正比于 R^{-5} , 其中 R 是 Mn-S 间距离. 因而第一项可以表达为

$$\left(\frac{dE}{dP}\right)^1 = -10 \frac{dDq}{dP} = -\frac{50}{3}kDq. \quad (2)$$

这里 $k = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ 是 ZnS 的体压缩系数, ZnS 体材料的 k 值为 $1.27 \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ ^[16]. 方程(1)的第二项描述 Mn 离子的 3d 内层电子态随压力的变化, 主要反映在 Racah 参数 B 随压力的变化上. 体材料 ZnS:Mn 的 dB/dP 的实验值是 $-3.48\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ^[12], 因为 10nm 样品的粒子半径远大于 ZnS 激子的 Bohr 半径, 因而我们采用和体材料相同的 dB/dP 值. 体材料和 10nm 样品的理论计算结果分别是 -29.1 和 $-31.9\text{meV}/\text{GPa}$, 和实验结果基本吻合. 其他样品的定量计算还需要进一步的实验提供更多的参数.

下面我们讨论纳米 ZnS:Mn 中的 Mn 离子发光的压力系数的尺寸依赖特性. 从方程(1)可以看出, 压力系数的大小主要由 Mn^{2+} 离子周围的晶体场强度和 Mn^{2+} 离子中 d 电子的相互作用参数来决定. Chen 等人^[9]对不同尺寸的 ZnS:Mn 纳米微粒的研究表明纳米粒子中的 Racah 参数 B 值小于体材料的值, 而且随微粒尺寸的减小略有减小. 根据方程(1), B 越小第二项的负值就越大, 相应地 Mn 发光峰的压力系数的绝对值就越大. 另一方面, 根据文献[4]的报道, ZnS:Mn 纳米微粒中 Mn-S 之间的距离随微粒直径的减小而变短. 这就意味着纳米微粒越小, 其中 Mn^{2+} 离子周围的晶体场就越强, 这样, 方程(1)中第一项的负值也会变大, 使压力系数变负. 因此, ZnS:Mn 纳米微粒中 Racah 参数 B 和晶体场强度 Dq 对粒子尺寸的依赖性也是纳米粒子中 Mn 的 ${}^4\text{T}_1$ - ${}^6\text{A}_1$ 跃迁发光峰的压力系数(绝对值)随微粒直径的减小而增大的主要原因. 另外, dB/dP 值也可能和粒子的尺寸有关.

直径为 1nm 的样品与其它样品有所不同, 它的

ZnS:Mn 纳米粒子是分布在 Y 型沸石中的. 因此我们对它的发光谱再做进一步的讨论. 图 2(a) 是 1nm 样品在不同压力下的光致发光谱, 从图中可以看出, 它的发光峰也随压力增大而红移, 但与其它样品不同, 它的发光峰的强度随压力增大而迅速衰减, 到 2GPa 左右就很难观察到样品发光. 与此同时, 1nm 样品的发光峰的半高宽也随压力的增大而迅速增加. 图 4 比较了 1nm 和 3.5nm 样品的发光峰半高宽和积分强度随压力的变化关系, 可以明显地看到它们的不同. 这种不同可能主要与表面缺陷引起的非辐射复合有关. 在 488nm 线的激发下, 载流子从 ZnS 的价带或 Mn 离子的基态激发到较高的激发态. 被激发的载流子然后驰豫到 ${}^4\text{T}_1$ 态, 再跃迁到 ${}^6\text{A}_1$ 基态发光. 在驰豫过程中载流子也会有一定的几率隧穿到一些与表面有关的缺陷态并经过无辐射复合回到基态. 这种无辐射复合会削弱 Mn 离子发光的强度. 1nm 样品中的 Mn^{2+} 离子更靠近微粒的表面^[9], 因而隧穿到表面缺陷的几率也更大. 由于压力会引起微粒尺寸的进一步变小, 使 Mn^{2+} 离子离微粒表面更近, 因此也会导致 Mn 发光强度随压力的增大而迅速减弱. 而尺寸较大样品中的 Mn^{2+} 离子的分布离微粒表面较远, 隧穿效应比较小, 所以受表面缺陷的影响较小, 其强度随压力变化不明显. 另外, 越小的纳米粒子其表面体积比随压力增加越快, 表面缺陷的影响也越严重. 事实上, Mn 发光的强度随压力的增

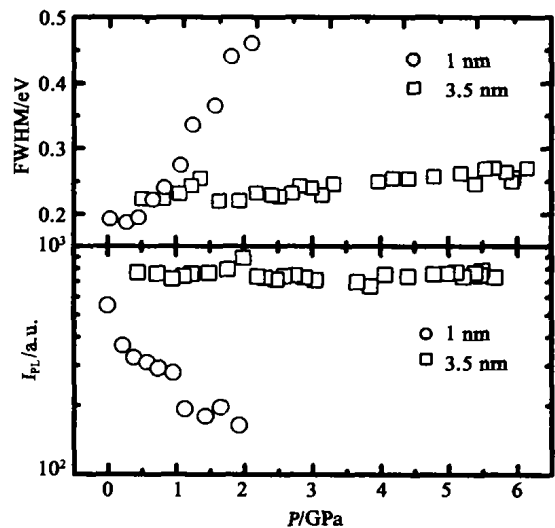


图 4 直径分别是 1nm 和 3.5nm 的 ZnS:Mn 纳米粒子的 Mn^{2+} 发光的积分强度的压力关系(a)和发光峰半高宽的

压力关系(b)
Fig. 4 Pressure dependence of integrated intensity (a) and full width at half maximum (FWHM) intensity (b) of the Mn^{2+} emission for 1nm and 3.5nm sized ZnS:Mn nanoparticles

加而减弱的情况并不仅仅在 1nm 的样品中观察到. 从图 2(b) 我们也可以看到, 3nm 直径的样品的光致发光谱也已经出现了发光峰强度随压力增加而显著减小的趋势, 只是减小的速度没有 1nm 样品那么快. 还有一点也是值得指出的, 1nm 样品中纳米粒子是分布在沸石中的, 而其它纳米粒子只是在表面用有机酸作了修饰. 两种样品的表面情况有很大的差异, 也许也是导致 1nm 样品的 Mn 发光强度迅速减弱的原因之一. 至于 1nm 样品中 Mn 发光峰的半宽随压力的快速变化可能也和上面提出到的在 1nm 样品中 Mn^{2+} 离子更接近表面和微粒在沸石中的表面状态与其它样品不同的缘故. 1nm 样品另一个值得注意的性质是其压力系数的绝对值 ($36 \pm 2 \text{meV/GPa}$) 小于 3nm 样品的相应值, 这一点不符合上面讨论的压力系数的尺寸依赖性. 这可能也和 Mn^{2+} 离子在微粒中的分布有关, 1nm 样品的 Mn^{2+} 离子靠近表面, 因而其晶体场可能不再符合点离子模型, 受压力影响小, 因此对压力系数的贡献有所减小. 总之, 1nm 样品的 Mn 发光峰的压力行为与其它纳米粒子的压力行为有较大的不同, 这种不同一方面是由于 1nm 样品的直径比较小, 其中的 Mn^{2+} 离子更靠近粒子表面; 另一方面, 1nm 样品中 ZnS:Mn 纳米粒子分布在沸石中, 粒子的表面情况与其它样品不同也是一个可能的因素.

3 结语

我们研究了不同尺寸 ZnS:Mn 纳米粒子的静压光致光谱. 在 488nm 激发的激发下, 观察到 ZnS:Mn 纳米粒子中 Mn^{2+} 离子的 d 电子的 4T_1 、 6A_1 跃迁引起的发光. 当激发光波长为 325nm 时, 3.5nm 的样品除了 Mn^{2+} 发光, 还有和表面缺陷有关的蓝光. Mn^{2+} 离子发光随压力的增大而发生明显红移, 而蓝光峰几乎不随压力移动. 通过对微粒直径分别为 1nm、3nm、3.5nm、4.5nm 和 10nm 的 ZnS:Mn 纳米粒子和相应的体材料的测量, 发现纳米粒子中 Mn 发光峰的压力系数的绝对值大于相应体材料的值, 并且随粒子尺寸的减小而增大. 这种尺寸关系主要是由晶体场场强 Dq 和 Racah 参数 B 值对微粒尺寸的依赖性引起的, 微粒越小, 一方面其中的 Mn-S 间距轻微缩短, 引起晶体场场强的增大, 另一方面, Mn^{2+} 离子的 d 电子波函数与临近 ZnS 基体的 sp 电子波函数的交叠增大, 引起 B 值的减小. 1nm 的样品显示出较为特殊的压力行为. 随压力增加, 其 Mn^{2+} 离子发光的强度迅速衰减, 同时, 其发光峰的半高宽也

有显著的增大. 不仅如此, Mn 发光峰的压力系数也不完全符合人其它样品得到的压力系数随微粒尺寸的变化规律. 这些特性都与 1nm 样品中 ZnS 纳米粒子的中的 Mn^{2+} 离子分布及其表面状况有关.

REFERENCES

- [1] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, *et al.* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(3):416—419.
- [2] Counio G, Esnouf S, Boilot J P. CdS:Mn nanocrystals in transparent xerogel matrices: synthesis and luminescence [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(20):20021—20026.
- [3] Chen W, Sammynaiken R, Huang Y. Luminescence enhancement of ZnS:Mn nanoclusters in zeolite [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(9):5188—5193.
- [4] Kennedy T A, Glaser E R, Klein P B, *et al.* Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B.*, 1995, **52**(20):R14356—R14359.
- [5] Soo Y L, Ming Z H, Huang S W, *et al.* Local structure around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. B.*, 1994, **50**(11):7602—7607.
- [6] Yu I, Isobe T, Senna M. Optical properties and characteristics of ZnS nano-particles with homogeneous Mn distribution [J]. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1996, **57**(4):373—379.
- [7] Chen W, Joly A G, Zhang J Z. Up-conversion luminescence of Mn^{2+} in ZnS: Mn^{2+} nanoparticles [J]. *Phys. Rev. B.*, 2001, **64**(4):041202-1—041202-4.
- [8] Bol A A and Meijerink A. Long-lived Mn^{2+} emission in nanocrystalline ZnS: Mn^{2+} [J]. *Phys. Rev. B.*, 1998, **58**(24):R15977—R16000.
- [9] Chen W, Sammynaiken R, Huang Y, *et al.* Crystal field, phonon coupling and emission shift of Mn^{2+} in ZnS: Mn nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, **89**(2):1120—1129.
- [10] Chen W, Su F H, Li G H, *et al.* Temperature and pressure dependencies of the Mn^{2+} and donor-acceptor emissions in ZnS: Mn^{2+} nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(4):1950—1955.
- [11] Su F H, Ma B S, Fang Z L, *et al.* Temperature behavior of the orange and blue emissions in ZnS:Mn nanoparticles [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, **14**(47):12657—12664.
- [12] Koda T, Shionoya S, Ichikawa M, *et al.* Effect of pressure on the luminescence of Zinc sulphide phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1966, **27**(10):1577—1586.
- [13] Tanabe Y, Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**(5):766—776.
- [14] Tyner C E, Drotning W D, Drickamer H G. Asymmetric line shapes of localized optical excitations in condensed systems [J]. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**(3):1044—1047.
- [15] Ves S, Strossner K, Gebhardt W, *et al.* Absorption edge of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ under hydrostatic pressure [J]. *Phys. Rev. B.*, 1986, **33**(6):4077—4082.
- [16] Montalva R A, Langer D W. Linear compressibilities of II-IV compound single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**(10):4101—4104.