文章编号：1000-7032(2018)05-0609-06

Mn 掺杂 $CsPbCl_3$钙钛矿量子点的发光性质

陈肖慧[1*]，季思航[2]，袁 曦[2]，赵家龙[2]
（1. 东北大学 理学院，辽宁 沈阳 110016； 2. 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室，吉林 四平 136000）

摘要： 研究了不同 Mn/Pb 量比的 Mn 掺杂 $CsPbCl_3$（Mn: $CsPbCl_3$）钙钛矿量子点的发光性质。Mn/Pb 的量比增加引起的 Mn^{2+} 发光峰的红移，被认为是来源于高浓度 Mn^{2+} 掺杂下的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对。进一步研究了 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的发光效率与 Mn/Pb 的量比之间的关系，发现随着量比达到 5∶1 时，其发光效率明显下降。这种发光效率下降是由于 Mn 掺杂浓度引起的发光猝灭。Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的变温发光光谱证实，随着温度的升高，Mn 离子发光峰蓝移，线宽加宽，但其发光强度明显增加。

关 键 词： 钙钛矿；掺杂量子点；发光；量子产率
中图分类号： O482.31 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3788/fgxb20183905.0609

Photoluminescence Properties of Mn Doped $CsPbCl_3$ Perovskite Quantum Dots

CHEN Xiao-hui[1*], JI Si-hang[2], YUAN Xi[2], ZHAO Jia-long[2]
(1. *School of Science, Northeast University, Shenyang* 110016, *China*;
2. *Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of The Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping* 136000, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: hxc_006@163.com*

Abstract: Photoluminescence (PL) properties of Mn doped $CsPbCl_3$ (Mn: $CsPbCl_3$) perovskite quantum dots (QDs) with various Mn/Pb molar ratios were studied. Two emission bands peaked at around 400 nm and 600 nm, respectively, were observed in Mn: $CsPbCl_3$ QDs at room temperature. The PL intensity of Mn ion emission in the Mn: $CsPbCl_3$ QDs was significantly enhanced with respect to the band edge exciton emission as Mn/Pb molar ratio increased from 0.5∶1 to 5∶1. Both the exciton absorption and emission bands in the doped QDs shifted to the blue, which was consistent with the reduction of the QD size. The red shift of Mn^{2+} emission band with increasing the molar ratio was considered to result from the formation of Mn^{2+}-Mn^{2+} pairs in the doped QDs due to high concentration Mn doping. Further, the PL quantum efficiency of Mn: $CsPbCl_3$ QDs as a function of Mn/Pb molar ratio was studied in detail. It is found that the PL quantum yield of Mn^{2+} gradually increases with the increasing of Mn/Pb molar ratio. The maximum PL quantum yield reaches 62% as Mn/Pb molar ratio is 2∶1. The PL quantum yield drops continually with the increasing of Mn/Pb molar ratio to 5∶1. The reduction of PL quantum yield at high concentration Mn doping is related to Mn doping concentration-induced PL quenching due to the formation of Mn^{2+}-Mn^{2+} pairs. The temperature-dependence of PL spectra in Mn: $CsPbCl_3$ QDs demonstrates that Mn^{2+} emission band shifts to the blue and the emission width is broadened, while PL intensity increases, which is in contrast to Ⅱ-Ⅵ semiconductor QDs.

Key words: perovskite; doped quantum dots; photoluminescence; quantum yield

收稿日期： 2017-08-22；**修订日期：** 2017-11-13
基金项目： 国家自然科学基金(11704152)；吉林省科技发展计划重点科技攻关项目(20150204067GX,20170520114JH)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(11704152); Key Program for The Development of Science and Technology of Jilin Province(20150204067GX,20170520114JH)

1 引 言

最近,钙钛矿半导体量子点受到了广泛的关注,这是因为其发光波长在整个可见区内可调、90%以上的发射量子产率和窄的发射线宽(15~50 nm),可以应用于平板显示和固态照明[1-5]。跃迁金属离子,如锰(Mn),已经被用于掺杂Ⅱ-Ⅵ族半导体纳米晶,如 Mn:ZnS、Mn:ZnSe、Mn:CdSe、Mn:ZnInS 等,调控它们的光学和磁学性质[6-13]。通常 Mn 掺杂量子点具有黄色和红色发射,来源于半导体基质到 Mn 离子的能量传递,致使 Mn^{2+} 离子的 $^4T_1$ 和 $^6A_1$ 能级之间跃迁产生辐射发光。Mn 离子发光效率通常超过50%,同时其发光带很宽(约90~110 nm),另外还具有大的斯托克斯位移。更重要的是 Mn 掺杂量子点具有非常长的荧光寿命和良好的光/热稳定性。这些优异的性质使 Mn 掺杂的量子点非常适合用于白光照明。

2016 年,Parobek 等首次报道了 Mn 掺杂的 $CsPbCl_3$ 量子点的合成和发光性质研究[14-15]。他们观察到,增加 Mn 的掺杂浓度可以提高 Mn 离子的发射量子效率。当 Mn 离子摩尔分数为 9.6% 时,Mn 的发射量子效率最大可达到 27%[15]。然而继续增加 Mn 离子的掺杂浓度使量子点的结晶性变坏,从而导致了发光效率下降。最近 Liu 等通过高浓度(27%)的 Mn 掺杂获得了目前最高发光效率为 54% 的 $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ 量子点[16]。因此深入研究 Mn 掺杂浓度对 $CsPbCl_3$ 量子点的 Mn 离子发射效率的影响,对优化它们的合成路线是非常重要的[17-19]。另外,通过测量变温发光光谱,对理解 Mn 离子的发光机理是很有帮助的[13,16]。

在本文中,我们通过改变 Mn/Pb 的量比研究了不同 Mn 掺杂浓度的 $CsPbCl_3$ 量子点的发光性质,分析了 Mn/Pb 的量比对 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点的发光光谱和量子产率的影响。测量了 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点的变温发光光谱,讨论了它们的发光机理。

2 实 验

2.1 样品制备

实验药品:氯化锰($MnCl_2$ ≥99%)、氯化铅($PbCl_2$,99.99%)、碳酸铯(Cs_2CO_3,99.99%)、油酸(oleic acid OA,90%)、油胺(oleylamine OLA,70%)、三辛基膦(trioctylphosphine TOP,90%)、十八烯(1-octadecene ODE,90%)等。

油酸铯 Cs-oleate 前驱体的制备:称取 0.652 g Cs_2CO_3,将其放入含有 17.5 mL ODE 和 2.5 mL OA 的三颈瓶中,用控温仪加热到 108 ℃,抽真空 0.5 h 至溶液不再产生气泡,然后继续升高温度到 150 ℃保温 15 min,使反应物充分反应至溶液澄清透明,最后将得到的前驱体保持在 100 ℃下待用。

Mn:$CsPbCl_3$ 量子点的合成:为了研究 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点中不同 Mn^{2+} 含量对其发光的影响,我们主要制备了一系列不同 Mn^{2+} 浓度的 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点。实验可以通过改变掺杂 Mn^{2+} 和基质中 Pb^{2+} 的量比,来控制 Mn:$CsPbCl_3$ 量子中的 Mn^{2+} 浓度。于是在 190 ℃条件下,我们主要合成了 Mn/Pb 的量比分别为0.5:1,2:1,5:1的 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点,其中 Mn/Pb 的量比为 2:1的 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点发光效率可高达 55% 以上。我们以 Mn/Pb 的量比 2:1为例,实验合成方法如下。称取 0.05 g $MnCl_2$、0.054 g $PbCl_2$,量取 1.5 mL 的 OA 和 1.5 mL 的 OLA,将其放入含有 6 mL ODE 的三颈瓶中,用控温仪加热到 108 ℃抽真空 30 min,随后将混合溶液在氩气环境中加热到 150 ℃并保温 10 min,使反应物充分溶解至澄清透明,之后将三颈瓶中的反应物加热到 190 ℃,迅速注入油酸铯前驱体0.35 mL,反应 1 min 后快速冰浴冷却至室温即可,如需清洗纯化,可用丙酮正己烷 1:1混合离心沉淀再溶解,反复两次即可,多次清洗会降低量子点效率。Mn/Pb 的量比为 0.5:1和 5:1的 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点合成方法同上,只是称取反应物略有区别,Mn/Pb 的量比为 0.5:1时,把 0.025 g $MnCl_2$、0.054 g $PbCl_2$、1.2 mL 的 OA 和 1.2 mL 的 OLA 放入含有 5 mL ODE 的三颈瓶中。Mn/Pb 的量比为 5:1时,把 0.062 5 g $MnCl_2$、0.027 g $PbCl_2$、1.5 mL 的 OA 和 1.5 mL 的 OLA 放入含有 6 mL ODE 的三颈瓶中,其余合成过程与 Mn/Pb 的量比为 2:1合成方法一致。

2.2 变温样品的制备及光学性质表征

变温测试样品制备:将 Mn:$CsPbCl_3$ 量子点正己烷溶液滴涂在硅片上,制备了掺杂量子点薄膜样品,用于各种光学和结构表征。

光学性质表征:利用岛津 UV-2700 分光光度计测量紫外-可见吸收光谱。采用 HORIBA FL-3 光谱仪测量稳态及瞬态荧光光谱,稳态光谱的激

发光源为 450 W 的氙灯。发光光谱的变温测量是利用液氮冷却的温度控制器(77 ~ 500 K) 控温。

3　结果与讨论

图 1 是在不同 Mn/Pb 量比下的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的吸收和光致发光谱，图中(a)、(b)、(c)分别对应 Mn/Pb 的量比为 0.5∶1，2∶1，5∶1。我们从图中的吸收光谱可看到，通过改变 Mn/Pb 的量比可以调节 Mn^{2+} 在基质钙钛矿量子点中的含量，改变不同 Mn^{2+} 的投料比来取代基质中的 Pb^{2+}，最终合成出不同 Mn^{2+} 浓度的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点。从图 1 可以看出不同 Mn/Pb 量比的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点都有明显的激子吸收峰，并且随着 Mn^{2+} 浓度的增加，Mn^{2+} 可以逐渐取代 Pb^{2+}，导致吸收峰的波长发生蓝移，从 400 nm 蓝移到 390 nm。另一方面，Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的光致发光谱都有明显的双光发射峰，一个是位于 400 nm 左右发光带，其来源于带边的激子发光；另一个是 600 nm 附近的发光带，是通过能量传递过程将能量从钙钛矿基质转移到 Mn^{2+}，致使 Mn^{2+} 的 $^4T_1$ 和 $^6A_1$ 之间跃迁产生辐射复合发光[14-19]。随着 Mn 含量的不断增加，由 Mn^{2+} 引起的 600 nm 发光带的发光强度相对于带边激子发光显著地增强，也产生明显的红移，其发光峰位从 597 nm 红移到 612 nm。如图 1(a)所示，当 Mn/Pb 的量比为 0.5∶1 时，样品吸收的激子吸收峰波长为 400 nm。当 Mn/Pb 量的比为 2∶1时，吸收激子吸收峰波长蓝移到 398 nm，如图 1(b)所示。当进一步增加 Mn/Pb 的量比到 5∶1时，激子吸收峰发生稍大的蓝移，移到 390 nm，如图 1(c)所示。这种蓝移可以解释为 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点由于 Mn^{2+} 的大量掺入使得量子点难以长大，尺寸变小产生了量子尺寸效应，最后导致激子吸收峰位的蓝移。从图 1(a)、(b)、(c)的光致发光光谱中可以看出，当 Mn/Pb 的量比从 0.5∶1改变到 5∶1时带边激子发光峰只是存在略微的蓝移，分别为 408，405，402 nm，带边激子发光光谱的蓝移与激子吸收峰的蓝移基本吻合，都是量子尺寸效应引起的波长移动。但是，Mn^{2+} 发光峰却产生了略微的红移，3 种不同的 Mn/Pb 量比下，Mn^{2+} 发光峰分别为 597，603，612 nm。这种发射红移可能是由于随着 Mn^{2+} 的大量掺入，会使 Mn^{2+} 之间的相互耦合增加，导致 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的发光机理发生了改变。当 Mn^{2+} 掺杂浓度很低时，其量子点的发光来源于单一 Mn^{2+} 的发光。随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加，产生了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对的发光，导致了发光峰位的红移[16]。已有文献报道 Mn^{2+} 在 ZnS 和 ZnSe 纳米晶的发光波长一般在 585 ~ 610 nm 范围，而 Mn^{2+} 在 ZnInS 量子点的发光波长为 610 ~ 630 nm[6-13]。这些结果与我们合成的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点 Mn^{2+} 发光峰位相吻合。Mn 离子的发光波长是由于其在基质中的应力决定的。最近在单个掺杂纳米晶发光研究中发现，Mn 离子的发光可发射绿光到红光[12]。在图 1 所示的发射光谱中，我们可以看到，在不同 Mn/Pb 量比条件下，最大的量比 5∶1 时，Mn^{2+} 掺入的浓度最多，而 Mn/Pb 的量比为 0.5∶1时，Mn^{2+} 发光最弱，表明 Mn^{2+} 掺入的浓度最少。但并不是 Mn^{2+} 掺入的浓度越多量子点的发光效率就越高，下面我们通过优化 Mn/Pb 的量比改变了 Mn 离子的掺杂浓度，获得了最高发光效率为 62% 的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点。

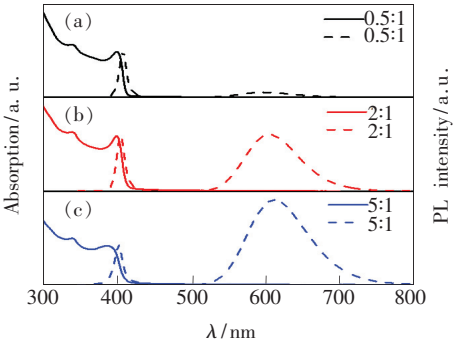

图 1　不同 Mn/Pb 的量比(0.5∶1，2∶1，5∶1)的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的吸收和光致发光谱。发光强度是相对带边激子发光强度进行归一化。

Fig. 1　Absorption(solid lines) and photoluminescence(PL) spectra(dashed lines) of Mn: $CsPbCl_3$ QDs with various Mn/Pb ratios of 0.5∶1, 2∶1, and 5∶1 in hexane. The PL intensities are normalized with respect to that of the band edge excitons.

图 2 是 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的透射电镜照片和 X 射线衍射谱。我们利用透射电镜测试了最大发光效率为 62%(Mn/Pb 的量比为 2∶1)的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的尺寸。如图 2(a)所示，Mn: $CsPbCl_3$ 量子点呈立方体状，分布均匀。我们对量子点纳米晶粒子进行了尺寸统计，计算得出 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的平均直径约 10.2 nm。另外，也测量了其他 2 个掺杂量子点样品的粒子尺

寸,平均粒子尺寸分布在10~11 nm。因此,图1中Mn: $CsPbCl_3$量子点的Mn^{2+}发光带峰值的波长红移主要是由于Mn^{2+}掺杂浓度的增加引起的。我们通过Mn: $CsPbCl_3$量子点的XRD物相分析,发现Mn^{2+}的过量掺杂并没有改变基质量子点的钙钛矿结构,依然是在(100)、(200)晶面有两个强烈的衍射峰,也说明Mn: $CsPbCl_3$量子点具有优异的结晶性。

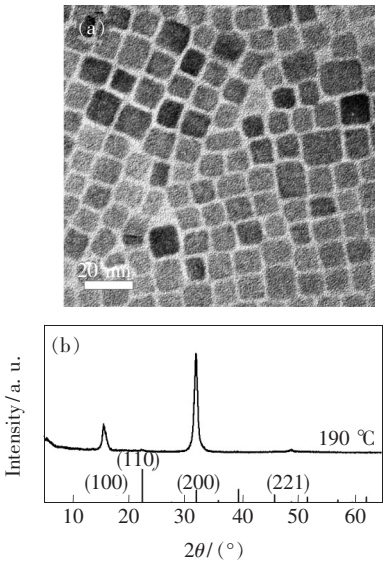

图2 190 ℃温度下合成的Mn: $CsPbCl_3$量子点的透射电镜照片(a)和X射线衍射谱(b)

Fig. 2 Typical TEM images (a) and XRD (b) of the Mn^{2+}-doped Mn: $CsPbCl_3$ QDs prepared at 190 ℃

为了研究Mn^{2+}的掺杂浓度对量子点发光效率的影响,我们在190 ℃条件下合成了一系列的样品,其中Mn/Pb的量比分别为0.5:1,0.75:1,1:1,1.5:1,2:1,2.5:1,3:1,5:1,并测量了不同Mn/Pb量比下合成的Mn: $CsPbCl_3$量子点的发光效率。图3给出了Mn: $CsPbCl_3$量子点的发光量子产率和Mn/Pb的量比之间的关系,从图中可以看出,随着Mn^{2+}的掺入浓度增加,使得Mn: $CsPbCl_3$量子点的效率先逐渐升高,在Mn/Pb的量比为2:1时出现了最大值,最高发光效率达到了62%,然后发光效率开始缓慢下降,当Mn/Pb为5:1时效率下降到34%。当Mn/Pb的量比较小时(小于1),Mn: $CsPbCl_3$量子点的发光效率普遍较低,只有5%左右。我们认为Mn^{2+}的掺杂浓度对量子点发光效率有着显著的影响,一般可分成两个部分:起初Mn^{2+}含量较低时,Mn^{2+}取代Pb^{2+}的数目较少,因此Mn^{2+}可以比较均匀地掺入量子点基质中。单个Mn^{2+}发光是来源于钙钛矿基质到Mn离子的能量传递所引起的Mn^{2+}的$^4T_1$和$^6A_1$之间的辐射复合发光。虽然均匀的掺入会使单个Mn^{2+}的发光效率较高,但是由于Mn^{2+}掺杂的总体数目较少,Mn: $CsPbCl_3$量子点的发光量子产率还很低。随着掺杂Mn^{2+}的大量掺入,由于浓度引起的能量传递效率虽然明显地变大,但是浓度引起的掺入到量子点基质中Mn^{2+}的分布变得不再均匀,致使Mn^{2+}之间相互耦合,产生一定量的Mn^{2+}-Mn^{2+}对,进而导致Mn: $CsPbCl_3$量子点发光效率明显降低[20-22]。Mn发光峰位的红移清楚地证实了Mn^{2+}-Mn^{2+}对的形成。所以,既要提高Mn^{2+}掺杂含量,又不能掺杂浓度过高来破坏单个Mn^{2+}在量子点中的周围环境或形成过多的Mn^{2+}-Mn^{2+}对,这是获得高效发光的Mn: $CsPbCl_3$量子点的重要因素。从图中也可以看出,Mn/Pb的量比为2:1时,Mn^{2+}的浓度刚好使量子点效率达到最大,因为Mn^{2+}浓度依赖的能量传递效率是决定量子点整体发光效率高低的关键因素[23-24]。Mn/Pb的量比大于2:1时,由于Mn^{2+}-Mn^{2+}对的形成,从而影响了Mn: $CsPbCl_3$量子点的发光效率。

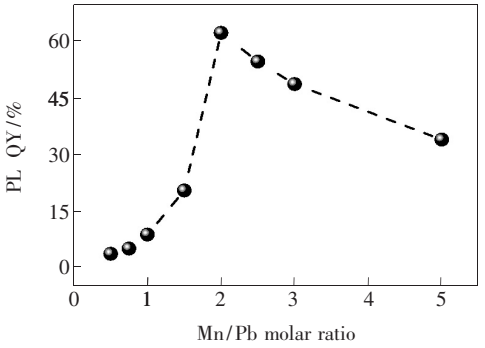

图3 不同Mn/Pb的量比的Mn: $CsPbCl_3$量子点的荧光量子产率

Fig. 3 PL quantum yield (QY) of Mn: $CsPbCl_3$ QDs with different Mn/Pb molar ratio

为了深入地研究发光机理,我们测量了发光效率(62%)最高的Mn: $CsPbCl_3$量子点在80~280 K温度下的发光光谱,如图4所示。从图中可以看到当温度升高时,Mn: $CsPbCl_3$量子点的Mn^{2+}发光强度基本上逐渐增强,这与之前所报道的Mn^{2+}掺杂Ⅱ-Ⅵ纳米晶的变温发光光谱的实验结果相反[9,13,25]。之前报道的Mn: ZnS和Mn: ZnInS量子点的发光强度随温度升高而产生热猝灭,导致了发光强度逐渐降低,这是是由于光激发的载流子的热离化。随着温度的升高,Mn: $CsPbCl_3$量

子点的发光峰蓝移，半峰宽逐渐展宽，与 Mn^{2+} 掺杂的Ⅱ-Ⅵ族纳米晶量子点基本类似，这是由于低温下基质的晶格收缩和电声子耦合所引起的。Mn: $CsPbCl_3$ 量子点随着温度逐渐升高发光强度逐渐增强的现象可以简单解释成局域态能级对量子点发光的影响，Mn^{2+} 能够从局域态能级俘获电子。我们都知道 Mn^{2+} 的发光来源于基质量子点和 Mn^{2+} 的能量传递。低温时无辐射发光显著降低，带边激子发光增强，晶格振动产生的能量相对较少，产生的声子数目相对较低，很难有局域态能级俘获电子，通过能量传递产生 Mn^{2+} 发光。而当温度升高时就会有大量电子被局域态能级俘获从而产生高效的能量传递，相同浓度下使 Mn^{2+} 的发光强度随着温度的升高逐渐增强。

Mn^{2+} 掺杂的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点发光具有如下特点：(1) 量子点发光会产生双发射光谱分别是带边的发光和 Mn^{2+} 的发光，并且 Mn^{2+} 的发光来源于带边的能量传递；(2) 随着 Mn/Pb 量比的改变发光效率有明显的变化，可以通过改变 Mn^{2+} 掺杂浓度合成出具有优异性能的 Mn: $CsPbCl_3$ 量子点；(3) 随着温度升高，其发光强度逐渐增大，峰值蓝移，半峰宽展宽。Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的发光效率主要是与两个因素有关[23-24]，分别是能量传递效率和 Mn^{2+} 的发射效率。Mn^{2+} 的发射效率一般变化不会太大，只有合成的量子点结晶性十分不好时，其周围产生了严重的缺陷，才会导致 Mn^{2+} 的发射效率严重降低。而能量传递效率受温度影响较大，低温时能量传递效率较低，Mn: $CsPbCl_3$ 量子点发光强度较低。温度升高时，能量传递效率提高，因此量子点发光强度显著增强。

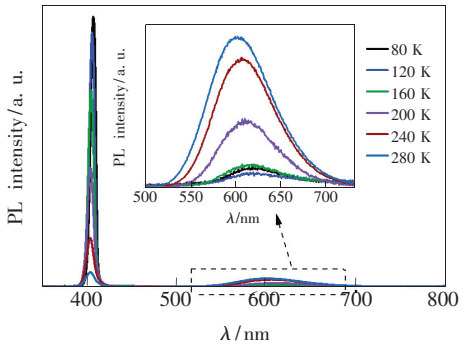

图 4　在温度为 80 ~ 280 K 范围内，Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的荧光光谱。激发波长为 325 nm。

Fig. 4　PL spectra of Mn: $CsPbCl_3$ QDs in the temperature range from 80 to 280 K under excitation at 325 nm

4　结　　论

本文制备了不同 Mn/Pb 量比的 Mn: $CsPbCl_3$ 钙钛矿量子点，并研究了其光致发光性质。Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的 Mn^{2+} 发光来源于基质到 Mn^{2+} 的能量传递，再由掺杂的 Mn^{2+} 离子的 $^4T_1$-$^6A_1$ 能级之间跃迁产生辐射复合发光。观察到随着 Mn/Pb 量比的增加，Mn^{2+} 的发光峰波长红移，被认为是由于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对的形成。同时发现随着 Mn/Pb 量比的增加，Mn: $CsPbCl_3$ 量子点的发光效率逐渐增加，当 Mn/Pb 的量比为 2∶1时，其发光效率最大达到 62%。继续提高 Mn/Pb 的量比到 5∶1，其发光效率明显下降，被认为是由于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对的形成所导致的浓度感应的发光猝灭。变温光谱实验证实发光强度随着温度的升高而逐渐变强，发光峰位蓝移，光谱线宽逐渐展宽。

参　考　文　献：

[1] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.

[2] ZHANG F, ZHONG H, CHEN C, *et al.*. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4):4533-4542.

[3] SONG J, LI J, LI X, *et al.*. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ($CsPbX_3$) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7162-7167.

[4] LI X, WU Y, LI X, *et al.*. $CsPbX_3$ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15):2435-2445.

[5] ZHOU Q, BAI Z, LU W G, *et al.*. *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystal embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41):9163-9168.

[6] BHARGAVA R, GALLAGHER D, HONG X, *et al.*. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72(3):416-419.

[7] 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.

[8] BEAULAC R, ARCHER P, MEIJERINK A, *et al.*. Exciton storage by Mn^{2+} in colloidal Mn^{2+}-doped CdSe quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(9):2949-2953.

[9] YUAN X, ZHENG J J, IKEZAWA M, *et al.*. Thermal stability of Mn^{2+} ion luminescence in Mn doped core-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1):300-307.

[10] BEAULAC R, ARCHER P I, OCHSENBEIN S T, *et al.*. Mn^{2+}-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(24):3873-3891.

[11] CAO S, ZHENG J J, ZHAO J L, *et al.*. Highly efficient and well-resolved Mn^{2+} ion emission in MnS/ZnS/CdS quantum dots [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2013, 1(14):2540-2547.

[12] HAZARIKA A, LAYEK A, DE S, *et al.*. Ultranarrow and widely tunable Mn^{2+}-induced photoluminescence from single Mn-doped nanocrystals of ZnS-CdS alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(26):267401.

[13] 陈肖慧, 刘洋, 华杰, 等. Mn 掺杂 Zn-In-S 量子点的制备及发光性质研究[J]. 发光学报, 2015, 36(10):1113-1117.
CHEN X H, LIU Y, HUA J, *et al.*. Preparation and photoluminescence properties of Mn doped Zn-In-S quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(10):1113-1117. (in Chinese)

[14] PAROBEK D, ROMAN B, DONG Y, *et al.*. Exciton-to-dopant energy transfer in Mn doped cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(12):7376-7380.

[15] LIU W, LIN Q, LI H, *et al.*. Mn^{2+}-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(45):14954-14961.

[16] LIU H, WU Z, SHAO J, *et al.*. $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2):2239-2247.

[17] GURIA A, DUTTA S, ADHIKARI S D, *et al.*. Doping Mn^{2+} in lead halide perovskite nanocrystals: successes and challenges [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(5):1014-1021.

[18] XU K, LIN C, XIE X, *et al.*. Efficient and stable luminescence from Mn^{2+} in core and core-isocrystalline shell $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(10):4265-4272.

[19] HUANG G, WANG C, XU S, *et al.*. Postsynthetic doping of $MnCl_2$ molecules into preformed $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals *via* a halide exchange-driven cation exchange [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(29):1700095.

[20] PENG W, QU S, CONG G, *et al.*. Concentration effect of Mn^{2+} on the photoluminescence of ZnS: Mn nanocrystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 279(3-4):454-460.

[21] MAHAMUNI S, LAD A, PATOLE S, *et al.*. Photoluminescence properties of manganese-doped zinc selenide quantum dots [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2008, 112(7):2271-2277.

[22] CHEN H, MAITI S, SON D H, *et al.*. Doping location-dependent energy transfer dynamics in Mn-doped CdS/ZnS nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1):583-591.

[23] ZHENG J, YUAN X, IKEZAWA M, *et al.*. Efficient photoluminescence of Mn^{2+} ions in MnS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2009, 113(39):16969-16974.

[24] YANG Y, CHEN O, ANGERHOFER A, *et al.*. Radial-position-controlled doping of CdS/ZnS core/shell nanocrystals: surface effects and position-dependent properties [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(13):3186-3197.

[25] 陈肖慧, 袁曦, 华杰, 等. 壳层相关的 CdSe 核/壳量子点发光的热稳定性 [J]. 发光学报, 2014, 35(9):1051-1057.
CHEN X H, YUAN X, HUA J, *et al.*. Shell-dependent thermal stability of CdSe core/shell quantum dot photoluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(9):1051-1057. (in Chinese)

陈肖慧(1964 -),女,浙江宁波人,硕士,教授,1989 年于吉林大学获得硕士学位,主要从事纳米材料的光学性质的研究。
Email: hxc_006@163.com