材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022120902

$CdCl_2$ 后处理的 Mn 掺杂钙钛矿纳米晶光学性能及其白光 LED

季思航[1,2]，李铭睿[1,2]，袁　曦[1,2*]

（吉林师范大学 1. 功能材料物理与化学教育部重点实验室；2. 信息技术学院，吉林 四平 136000）

摘　要： Mn^{2+} 离子掺杂全无机钙钛矿（Mn^{2+} ：$CsPbX_3$，X＝Cl，Br）纳米晶（NCs）具有宽发射带、长斯托克斯位移和高量子产率等优势，在固态照明、光电探测和成像等领域有广阔应用前景。然而，目前 Mn^{2+} 掺杂的钙钛矿晶体量子产率很难超过 70％，如何改善发光效率，同时调控 Mn 离子发射中心成为构建高质量白光 LED 的关键。文章通过 $CdCl_2$ 后处理技术，进行室温下阳离子交换，获得了高效发光的 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺杂的 $CsPbCl_3$ 纳米晶。Mn 的发射波长可以从 604 nm 连续调控到 624 nm，实现稳定的红光发射。Cd 离子掺杂改善了 Mn－Cl 八面体的晶体场环境，使 Mn 衰减寿命提高到 1.32 ms。此外，通过绿色 $CsPbBr_3$ 纳米晶和蓝-橙双色 Mn：$CsPb(ClBr)_3$ 纳米晶构建了高显色指数的暖白光发光二极管（WLED），其流明效率达 60 lm/W，显色指数超过 85。

关键词： 钙钛矿；Mn 掺杂；$CdCl_2$ 后处理；纳米晶；白光 LED

中图分类号： TN36　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0234－07

Optical Properties and White LED of Mn Doped Perovskite Nanocrystals after $CdCl_2$ Treatment

JI Sihang[1,2], LI Mingrui[1,2], YUAN Xi[1,2]

(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, CHN; 2. College of Information Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, CHN)

Abstract: Mn^{2+} ion doped all-inorganic perovskite (Mn^{2+} : $CsPbX_3$, X = Cl, Br) nanocrystals have been promising for a wide range of applications in solid-state lighting, photoelectric detection and imaging due to their advantages of wide emission bands, long Stokes shifts and high quantum yields. However, the quantum yield of Mn^{2+}-doped perovskite crystals hardly exceeds 70%. How to improve the luminous efficiency while regulating the Mn ion emission centers becomes the key to build high-quality white LEDs. In this paper, highly efficient luminescent Cd^{2+} and Mn^{2+} co-doped $CsPbCl_3$ nanocrystals were obtained by $CdCl_2$ post-treatment technique with cation exchange at room temperature. The emission wavelength of Mn can be continuously tuned from 604 nm to 624 nm to achieve stable red light emission. Cd ion doping improves the crystal field environment of Mn－Cl octahedra and increases the Mn decay lifetime to 1.32 ms. In addition, warm white light-emitting diodes (WLEDs) with high color rendering index were constructed by green $CsPbBr_3$ nanocrystals and blue-orange bicolor Mn：$CsPb(ClBr)_3$ nanocrystals. The lumen efficiency reaches 60 lm/W and the color rendering index exceeds 85.

Key words: perovskite; Mn doping; $CdCl_2$ post-treatment; nanocrystal; white LED

收稿日期：2022－12－09.

基金项目：吉林省科技发展计划项目(20210101161JC).

* **通信作者：**袁　曦　**E-mail:** yuanx@jlnu.edu.cn

0　引言

在过去的几年中，卤化物钙钛矿因其出色的光伏性能而受到了广泛的研究。铅卤基钙钛矿可以表示成 ABX_3 形式，A 位一般是大尺寸的有机阳离子或者无机金属离子（A = CH_3NH_3（MA），$CH_3(NH_2)_2$(FA)，Cs^+ 等），B 位一般是二价金属离子（B=Pb^{2+}，Sn^{2+}，Mn^{2+}，Ge^{2+} 等），X 位是卤素离子（X=Cl，Br，I）[1]。全无机铯铅卤（$CsPbX_3$）钙钛矿量子点具有卓越的光电性能和高的稳定性，如高的荧光量子效率，发光波长覆盖整个可见光谱、半峰宽窄，高迁移率和长的扩散长度[2]。这些优势使铯铅卤钙钛矿量子点在光伏电池、X 射线成像、光催化、白光 LED、显示器、激光器和光电探测器等众多领域都有巨大的应用前景[3]。最近，将过渡金属 Mn 离子掺杂到卤化物钙钛矿材料中，获得了双光发射[4]。未掺杂的 $CsPbCl_3$ 纳米晶(NCs)仅有一个发光峰位在 400 nm，将 Mn^{2+} 构建到晶格后会在 400 和 600 nm 辐射出激子和 Mn 的双发光峰。这种杂质中心发光主要来自激子到 Mn 的能量传递，Mn 离子 d-d 态的能级跃迁，辐射出宽阔的橙光。双光发射增加了掺杂钙钛矿的光学机理研究价值，同时 Mn^{2+} 离子掺杂 $CsPbCl_3$ 纳米晶引入一种新的发光中心，得到的橙色发光也使其应用前景更加广阔[5]。但目前制备的 Mn 掺杂的 $CsPbCl_3$ 纳米晶量子产率一般不超过 70%，钙钛矿自身存在相变，化学键旋转扭曲和卤素空位，这些因素使晶体内部存在大量的缺陷态，产生非辐射复合通道，降低材料的发光效率和化学稳定性[6]。因此，钝化纳米晶中的缺陷态，控制结晶，改善纳米晶发光效率就变得非常重要。

通过掺杂 B 位二价金属离子，调控晶格参数，改善 Mn 八面体配位场环境，可以有效钝化纳米晶中的缺陷态。金属卤化物后处理技术通过阴离子填充八面体空位，同时阳离子掺杂晶格控制原子排列有序。后交换的 B 位离子可能产生晶体场分裂，引入浅能级促进辐射复合过程，增强激子到 Mn 的能量传递效率，从而改善纳米晶的量子产率[7]。2019 年，Monda 教授等[8] 通过 $CdCl_2$ 室温后处理 $CsPbCl_3$ 纳米晶，将荧光量子产率前所未有地提高到接近 100%（96%±2%）；2020 年，Das 团队通过 MgX_2 对掺杂纳米晶进行后处理，Mg^{2+} 部分取代 Pb^{2+} 后提高了 $CsPbBr_3$ NCs（51%～100%）和 $CsPbCl_3$ NCs 的量子产率（1%～79%），并且增强了纳米晶在光、热和极性溶剂存在下的稳定性[9]；2020 年，Lv 等[10] 通过 $CdCl_2$ 对掺杂纳米晶进行后处理，成功制备了具有高光致发光量子产率（约 95%）的 $CsPbCl_3$ NCs。

本文采用热注射方法制备了不同 Mn^{2+} 掺杂浓度的 $CsPbCl_3$ 钙钛矿纳米晶，并向已合成的一系列纳米晶中加入 $CdCl_2$ 乙醇溶液进行阳离子交换。$CdCl_2$ 通过修复纳米晶表面卤素空位来钝化缺陷态，改善 Mn^{2+} 的发光性能。研究 Cd 后处理的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ 钙钛矿纳米晶的变温光谱，解释了发光增强机理，是由于深能级缺陷态的有效钝化，改善了热激活的激子到 Mn 能量传递。最后通过红蓝双发射的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ 纳米晶和绿光发射的 $CsPbBr_3$ 纳米晶构建了暖白光 LED，其显色指数超过 85，流明效率达 60 lm/W。

1　实验

1.1　实验方法

1.1.1　化学药品

氯化铅（$PbCl_2$，99%），溴化铅（$PbBr_2$，99%），氯化锰（$MnCl_2$，99%），无水氯化镉（$CdCl_2$，99%），碳酸铯（Cs_2CO_3，99.99%），油胺（OAm，70%），油酸（OA，90%），三正基辛膦（TOP，90%）等化学药品从 Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇公司采购，十八烯（ODE，90%）和无水乙醇从 Alfa Aesar 阿法埃莎（中国）化学有限公司购买。所有化学药品及试剂均未进行进一步纯化。

1.1.2　配制 $CdCl_2$ 乙醇溶液

将 0.05 g 无水 $CdCl_2$ 和 8 mL 无水乙醇溶液均匀混合在一起，超声 5 min，固体粉末充分溶解后将得到无色透明的 $CdCl_2$ 乙醇溶液。

1.1.3　Mn：$CsPbCl_3$ 纳米晶合成

将 0.60 mmol Cs_2CO_3，10 mL ODE 和 1.25 mL OA 装入 50 mL 的三颈烧瓶中进行加热，当温度达到 120 ℃时抽真空 1 h，然后在氩气保护气作用下升温至 150 ℃，取出装入充满氩气的瓶中即完成 Cs 前驱体的制备。将 0.40 mmol $PbBr_2$，10 mL ODE，1 mL OA 和 1 mL OAL 装入 50 mL 的三颈烧瓶中，在氩气保护气下加热至 130 ℃，待固体全部溶解即完成 $PbBr_2$ 前驱体的制备。保持 $PbCl_2$ 摩尔量不变，在 50 mL 三颈烧瓶中按顺序依次放入 0.20 mmol $PbCl_2$，0.60 mmol $MnCl_2$，1.5 mL OAL，1.5 mL OA，

1 mL TOP 和 5 mL ODE。通过改变 Mn/Pb 摩尔投料比(3/1～5/1)来获得不同 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的纳米晶体，$MnCl_2$ 的用量分别为 0.60，0.80 和 1 mmol。将三颈烧瓶中的混合溶液加热至 120 ℃后抽真空 0.5 h，保证药品全部溶解得到透明溶液。在氩气保护下升温至 190 ℃后迅速注入 0.2 mL Cs 前驱体溶液，然后冰水冷却至室温。三颈烧瓶中的乳白色浊液取出后以 5 000 r/m 5 min 的条件离心，最后留下白色固体即可。

1.1.4 $CdCl_2$ 后处理 Mn：$CsPbCl_3$ 纳米晶

在制备得到的白色固体纳米晶中加入 8 mL 正己烷溶液，混合均匀后以 5 000 r/m 5 min 的条件离心，最后留下澄清透明的量子点溶液。取出 0.50 mL 量子点溶液并向其中加入 0.10 mL $CdCl_2$ 乙醇溶液，轻轻摇晃，反应 20 min，最后取上层清液用于测试及表征。

1.2 测试及表征

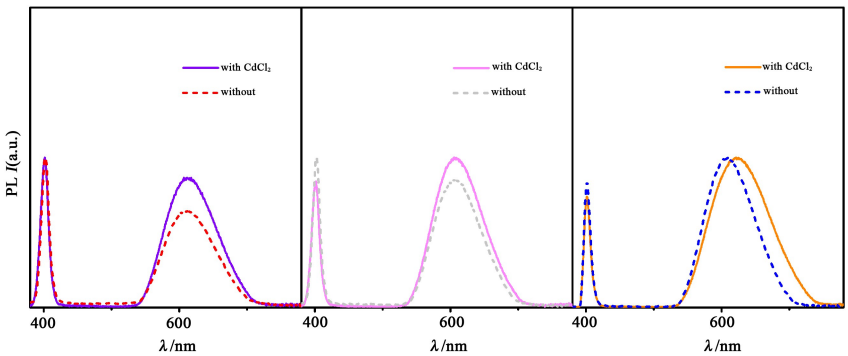
用紫外-可见分光光度计(岛津 UV-2700)记录纳米晶的吸收光谱。采用超快研究级稳态瞬态荧光光谱仪测量了稳态、瞬态和变温光谱(fluorolo-3，美国 HORIBA 公司)。Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪(XRD)和 JEOL JEM2100 透射电子显微镜(TEM)测量了纳米晶的 X 射线衍射、大小和形态。使用 Ocean Optics USB-4000 光谱仪将制备好的 WLED 进行了光学性能测试。

2 结果与讨论

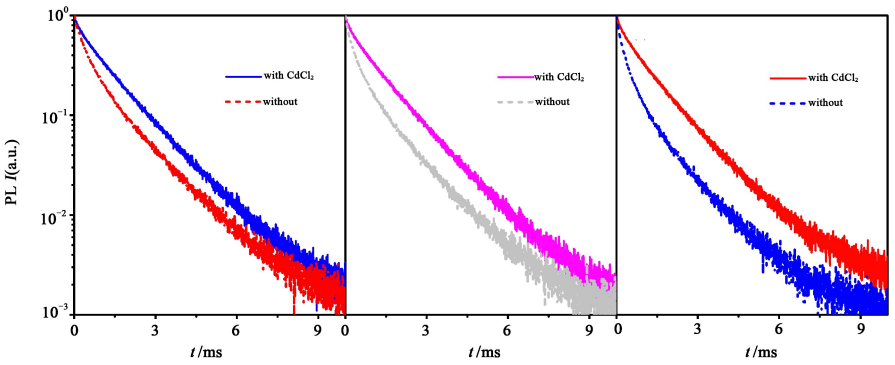
2.1 Mn 掺杂 $CsPbCl_3$ 纳米晶发光性质

图 1 为不同 Mn/Pb 摩尔投料比(Mn/Pb＝3/1，4/1 和 5/1)合成的经过/未经过 $CdCl_2$ 处理的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 的归一化荧光光谱以及 Mn^{2+} 荧光衰减曲线。如图 1(a)～(c)所示，随着 Mn 掺入量的增加荧光光谱中观察到未处理的 NCs 中激子发光强度变小，峰位从 403 nm 蓝移至 401 nm[11]，Mn^{2+} 发光强度相对增加，峰位从 604 nm 红移至 612 nm。随着 Mn 掺杂浓度的增加 Mn^{2+} 发光峰产生明显红移，这是因为高掺杂浓度压缩 Mn 离子的空间分布，形成了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对[12]。激子发光强度减小，Mn 强度相对增加表明 Mn 掺杂浓度提高会增强激子到 Mn^{2+} 掺杂剂间的能量传递[13]。经过 $CdCl_2$ 处理后在荧光光谱中观察到 Mn 的橙色发光被增强，并且在高 Mn/Pb 投料比时(5/1)强度增加更明显。此外，Cd 处理钙钛矿 NCs 后还发现 Mn^{2+} 发射峰位向长波移动，从 614 nm 红移至 624 nm。这种 Cd 诱导的 Mn^{2+} 发光峰红移是因为深能级缺陷态钝化，增强了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 对的发光。

为了分析 Cd^{2+} 离子掺杂对 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 发光性能的影响，测试了不同 Mn/Pb 投料比从 3/1 到 5/1 的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 的时间分辨光谱。图 1(d)展示了 Mn/Pb 投料比为 3/1 的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ 纳米晶的荧光衰减曲线，Mn^{2+} 发射呈双指数衰减，通过 $CdCl_2$ 后处理，Mn^{2+} 衰减变成近似单指数衰减，荧光寿命从 1.01 ms 变长至 1.32 ms。Mn^{2+} 发光的单指数衰减表明 Mn^{2+} 处在均匀的晶体场环境中。图 1(e)，(f)显示随着 Mn^{2+} 掺入量的增加(4/1 和 5/1)，Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ 纳米晶表现出更快的多指数衰减，寿命分别为 0.98 和 0.86 ms，这意味着 Mn^{2+} 的晶体场环境被破坏。快的多指数衰减可能是因为缺陷态或 Mn^{2+}-Mn^{2+} 二聚体的突然增加引起的[14]。然而，Cd^{2+} 掺杂到晶格后 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 中 Mn^{2+} 的荧光衰减变成较慢的近单指数衰减，寿命分别延长至 1.26 和 1.13 ms，这表明深能级缺陷态或 Mn^{2+} 晶体配位场的扭曲被 Cd^{2+} 离子有效钝化和矫正[15]。



(a) Mn/Pb 3/1 (b) Mn/Pb 4/1 (c) Mn/Pb 5/1

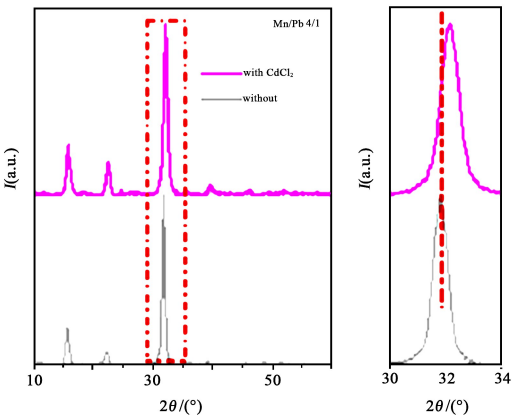


(d) Mn/Pb 3/1　　(e) Mn/Pb 4/1　　(f) Mn/Pb 5/1

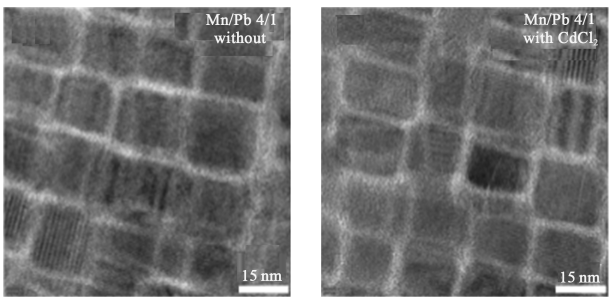
图 1　不同 Mn/Pb 投料比的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ 纳米晶经过/未经过 $CdCl_2$ 处理的归一化荧光光谱和 Mn^{2+} 荧光衰减曲线

2.2　X 射线衍射及 TEM 表征

图 2 展示了 Mn/Pb 投料比为 4/1 时 $CdCl_2$ 处理前后的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 的 XRD 图谱和 TEM 图像。如图 2(a)，(b)所示，X 射线衍射图谱在 15.8°，22.4°和 31.9°处均发现了衍射峰，表明纳米晶具是立方相钙钛矿，Cd 掺杂不会改变纳米晶的晶体结构[16]。如图 2(b)所示，放大角度 22.4°处的衍射峰发现 Cd^{2+} 掺杂后衍射峰从小角度向大角度移动(32.14°～32.26°)，说明 Cd^{2+} 成功取代部分 Pb^{2+}。从图 2(c)，(d)中还发现经过 Cd 处理的纳米晶尺寸分布更加均匀，依然呈现为立方形态。Cd^{2+} 加入后纳米晶的平均尺寸从 13.4 nm 减至 11.6 nm，尺寸的减小可能是由于乙醇极性后处理溶液对纳米晶表面的部分分解，这也是 Cd 阳离子可以进行室温快速交换的原因。



(a) 经过 $CdCl_2$ 处理的 XRD 图谱　(b) 未经过 $CdCl_2$ 处理的 XRD 图谱



(c) 处理前的 TEM 图像　(d) 处理后的 TEM 图像

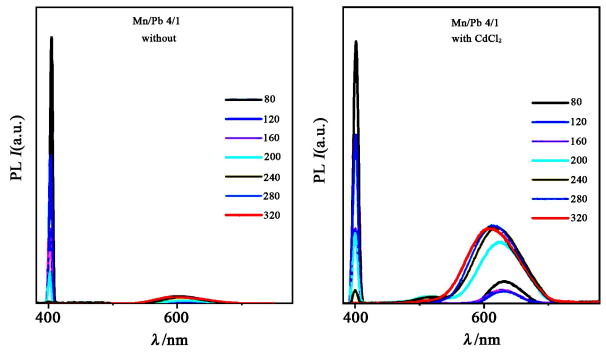
图 2　Mn/Pb 投料比为 4/1 时 $CdCl_2$ 处理前后的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 的 XRD 图谱和 TEM 图像

2.3　Cd 处理的 Mn：$CsPbCl_3$ 纳米晶变温光谱

为了探究 $CdCl_2$ 后处理对钙钛矿纳米晶中 Mn^{2+} 发光增强作用，我们测试了 Cd^{2+} 加入前后的 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 的变温光谱。图 3(a)，(b)显示了 Mn/Pb 摩尔投料比为 4/1 时纳米晶的变温光谱，调控的温度范围从 80～320 K。如图 3(a)所示，Cd^{2+} 加入前 Mn^{2+}：$CsPbCl_3$ NCs 在 80 K 时展示出明显激子发光峰，发光强度随温度升高逐渐减小，峰位随温度升高慢慢向高能端移动[17]。当温度升高到 240 K 时，此时在荧光光谱中已经看不到明显的激子发光峰，此时 Mn 的发光强度开始增加。但是在 80 K 时与激子发光峰相比，Mn^{2+} 发光峰甚至可以忽略，在低温下没有观察到 Mn 的 600 nm 发射峰。随着温度的增加，Mn 的发光强度缓慢增加，在 320 K 时达到最大，但即便在高温时(320 K)未经过 Cd 处理的纳米晶 Mn 的发光强度依旧较低。

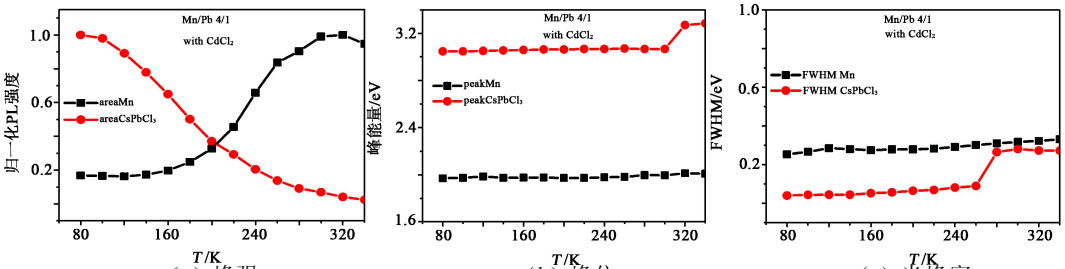
在 Cd^{2+} 加入后，我们发现无论是在低温还是高温下都可以很清晰的观察到 Mn^{2+} 的发光峰。如图 3(b)所示，Cd 处理后的变温光谱与处理前相比，激子和 Mn^{2+} 的荧光发射都被增强，尤其是 Mn^{2+} 的橙色发光。Cd 阳离子掺杂显著增强了不同温度下的 Mn 的辐射发光，有效钝化深能级缺陷态，改善了激子到 Mn 的能量传递[18]。对于激子而言，Cd^{2+} 加入后，在 240 K 时也能看到明显发光峰，如图 4(a)～(c)所示，激子峰强在 240 K 时还保留初始(这里以 80 K 的归一化峰强为初始)的 20%。激子峰位也发生轻微的蓝移，半峰宽逐渐变宽，从初始的 0.03 eV 增至 300 K 时的 0.22 eV。当温度升高至 320 K 时，

激子才难以观察到。低温下 Cd 对 Mn^{2+} 的发光也有明显增强作用，我们发现即使在 80 K 时也可以从变温光谱中观察到明显的 Mn 橙光发射，峰强约是未处理时的 1.63 倍，如图 4(d)所示。Cd 离子掺杂后，随着温度慢慢升高，Mn^{2+} 发光强度逐渐增强，120～160 K 期间的 Mn 发光强度增加较低，约从 0.18 eV 变成 0.20 eV，这或许是因为低温下能量传递效率不高。当温度升高到 200 K 时，Mn^{2+} 发光强度显著增强，从 0.20 eV 增至 0.32 eV，峰位有蓝移，半峰宽变宽。我们分析 Mn^{2+} 发光性能的改善是因为 Cd^{2+} 加入后钝化了深阱态，促进了激子向 Mn^{2+} 的能量传递效率[19]。这种发光增强可能是在能量传递过程中，浅能级利于声子辅助热激活，在激子和 Mn 波函数交叠处提供更有效的传递媒介。



(a) 经过 $CdCl_2$ 处理　　(b) 未经过 $CdCl_2$ 处理

图 3　Mn/Pb 投料比为 4/1 的 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ 纳米晶经过/未经过 $CdCl_2$ 处理的变温荧光光谱

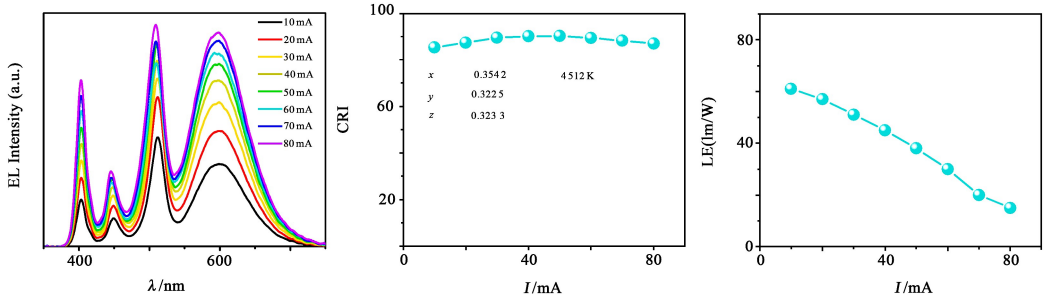


(a) 峰强　　(b) 峰位　　(c) 半峰宽

图 4　处理后激子与 Mn^{2+} 的峰强、峰位以及半峰宽的变化

2.4　暖白光 LED

红光是构成白光二极管的重要部分，我们通过 $CdCl_2$ 后处理技术改善了 Mn 离子的红光发射，并调控激子发射波长，构建了红绿蓝三基色的白光 LED。图 5 为白光 LED 在不同电流下测量的光谱，CRI 显色指数和流明效率。光致激发光源选用 400 nm 氮化镓芯片，Cd 处理的 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ NCs 作为蓝光和红光组分，$CsPbBr_3$ NCs 作为绿光组分。因为 $CsPbBr_3$ NCs 吸收截面大，吸光率高，所以先在氮化镓芯片上涂 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ NCs 层再涂 $CsPbBr_3$ NCs 层。调控两层纳米发光材料的厚度可以优化白光 LED 的显色指数和流明效率。为了构建高质量暖白光 LED，我们选取 Mn/Pb 摩尔比为 4/1 的 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ NCs 样品，这可以有效保留强红光发射。如图 5(a)所示，尖锐的 450 nm 发射峰和宽的 600 nm 发射带为 Cd 处理后的 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ NCs 的激子发光和 Mn(d-d，$^4T_1$～$^6A_1$)自旋禁戒态发光，强的 510 nm 发射峰为高效率(90%)的 $CsPbBr_3$ NCs 绿色发光。随着电流增加(10～80 mA)，三色光光谱强度不断增加，没有发现 Mn 发光强度的饱和，表明 Cd 后处理构建的 Mn 掺杂暖白光 LED 有卓越的稳定性。不同驱动电流下，显色指数均保持在85



(a) 三色光光谱　　(b) 显色指数 CRI　　(c) 流明效率

图 5　Cd 处理的 Mn^{2+} ：$CsPbCl_3$ NC 构建的暖白光 LED

以上，当电流为 40 mA 时白光 LED 的显色指数到达最高 89，即使在高电流驱动下(80 mA)依然可以保持高水平的显色能力(87)如图 5(b)。构建的白光 LED 在 40 mA 时色坐标为 $x=0.354\ 2$，$y=0.322\ 5$，$z=0.323\ 3$，色温为 4 512 K，黑体轨迹复合暖白光发射。流明效率随电流变化趋势如图 5(c)，电流在 10 mA 时，Cd 后处理的 Mn 掺杂暖白光 LED 流明效率最大达到 60 lm/W，随着电流增加，流明效率发生滚降行为，这可能是高电流下产生的焦耳热使纳米晶生成缺陷态导致发光效率降低。但是钙钛矿纳米晶的光谱依然保持稳定的三色光发射，显色指数没有波动，电流的热效应很难避免，高电流下的稳定显色性也是白光 LED 的重要性能参数[20]。

3　结论

综上所述，我们通过 $CdCl_2$ 后处理得到了高质量的紫橙双发射 Mn：$CsPbCl_3$ 纳米晶。研究了 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺杂 $CsPbCl_3$ 纳米晶的 Mn^{2+} 荧光寿命，发现 Cd 离子掺杂可以改善 Mn 周围晶体场环境，延长 Mn 发光衰减寿命。XRD 和 TEM 表明掺杂 Cd 离子不会改变纳米晶形貌、尺寸和结构。橙光发射的 Mn：$CsPbCl_3$ NCs 和绿光发射的 $CsPbBr_3$ 纳米晶构建了高显色指数暖白光发光二极管，显色指数超过 85。实验结果表明 Cd 处理的 Mn 掺杂钙钛矿纳米晶有望应用于下一代固态照明。

参考文献：

[1] Zhu X, Ge L, Wang Y, et al. Recent advances in enhancing and enriching the optical properties of Cl-based $CsPbX_3$ nanocrystals[J]. Adv. Optical Materials, 2021, 9(16): 360058.

[2] Li P, Xie W, Mao W, et al. A new whole family perovskites quantum dots ($CsPbX_3$, X=Cl,Br,I) phosphate glasses with full spectral emissions[J]. J. of Alloys and Compounds, 2020, 817: 153338.

[3] Cao M, Xu Y, Li P, et al. Recent advances and perspectives on light emitting diodes fabricated from halide metal perovskite nanocrystals[J]. J. of Materials Chemistry C, 2019, 7(46): 14412-14440.

[4] Su B, Zhou G, Huang J, et al. Mn^{2+}-doped metal halide perovskites: Structure, photoluminescence, and application [J]. Laser & Photon. Rev., 2020, 15(1): 2000334.

[5] Gao Y, Yan C, Peng X, et al. The metal doping strategy in all inorganic lead halide perovskites: synthesis, physicochemical properties, and optoelectronic applications [J]. Nanoscale, 2021, 13(43): 18010-18031.

[6] Das Adhikari S, Behera R K, Bera S, et al. Presence of metal chloride for minimizing the halide deficiency and maximizing the doping efficiency in Mn(Ⅱ)-doped $CsPbCl_3$ nanocrystals [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10(7): 1530-1536.

[7] Ji S, Yuan X, Cao S, et al. Near-unity red Mn^{2+} photoluminescence quantum yield of doped $CsPbCl_3$ nanocrystals with Cd incorporation[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11(6): 2142-2149.

[8] Mondal N, De A, Samanta A. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Lett., 2018, 4(1): 32-39.

[9] Das S, De A, Samanta A. Ambient condition Mg^{2+} doping producing highly luminescent green- and violet-emitting perovskite nanocrystals with reduced toxicity and enhanced stability[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11(3): 1178-1188.

[10] Lv W, Xu M, Ge L, et al. Two-phase anion exchange synthesis: multiple passivation for highly efficient and stable $CsPbCl_3$ nanocrystals[J]. J. of Materials Chemistry C, 2020, 8(45): 16083-16091.

[11] Xing K, Yuan X, Wang Y, et al. Improved doping and emission efficiencies of Mn-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals via nickel chloride[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10(15): 4177-4184.

[12] Wang Z, Yuan X, Han L, et al. A-site FA^+ doping-enhanced photoluminescence efficiency and photostability of Mn-doped perovskite nanocrystals[J]. The J. of Phys. Chemistry C, 2022, 126(7): 3582-3590.

[13] Das Adhikari S, Guria A K, Pradhan N. Insights of doping and the photoluminescence properties of Mn-doped perovskite nanocrystals[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10(9): 2250-2257.

[14] Wang S, Leng J, Yin Y, et al. Ultrafast dopant-induced exciton auger-like recombination in Mn-doped perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Lett., 2020, 5(1): 328-334.

[15] Wu Y, Li X, Zeng H. Highly luminescent and stable halide perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Lett., 2019, 4(3): 673-681.

[16] Cai T, Yang H, Hills-Kimball K, et al. Synthesis of all-inorganic Cd-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals with dual-wavelength emission[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9(24): 7079-7084.

[17] Yuan X, Ji S, De Siena M C, et al. Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn^{2+}-doped $CsPbCl_3$ perovskite nanocrystals with varied dopant concentration[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(18): 8003-8011.

[18] Pinchetti V, Anand A, Akkerman Q A, et al. Trap-mediated two-step sensitization of manganese dopants in

perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Lett., 2018, 4(1): 85-93.

[19] Nenon D P, Pressler K, Kang J, et al. Design principles for trap-free $CsPbX_3$ nanocrystals: Enumerating and eliminating surface halide vacancies with softer lewis bases[J]. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(50): 17760-17772.

[20] Chen W W, Tang X S, Zang Z G, et al. Tunable dual emission in Mn^{2+}-doped $CsPbX_3$ (X=Cl, Br) quantum dots for high efficiency white light-emitting diodes [J]. Nanotechnology, 2019, 30(7): 075704.

作者简介:

季思航(1993—),男,吉林省四平市人,博士,讲师,主要研究方向为钙钛矿发光及其光电器件;

李铭睿(1997—),女,吉林省长春市人,硕士研究生,主要研究方向为钙钛矿发光;

袁　曦(1987—),女,辽宁省本溪市人,博士,教授,主要研究方向为半导体量子点的光学性质和光电器件。