

文章编号 2095-1531(2015)05-0806-08

## Mn 掺杂 ZnSe 量子点变温发光性质研究

袁 曦<sup>1</sup>, 郑金桔<sup>2</sup>, 李海波<sup>1</sup>, 赵家龙<sup>1\*</sup>

(1. 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;

2. 宁波工程学院 机械工程学院, 浙江 宁波 315016)

**摘要:**量子点(QD)照明器件中电流导致的焦耳热会使其工作温度高于室温,因此研究量子点的发光热稳定性十分重要。本文利用稳态光谱和时间分辨光谱研究了具有不同壳层厚度的 Mn 掺杂 ZnSe (Mn: ZnSe) 量子点的变温发光性质,温度范围是 80 ~ 500 K。实验结果表明,厚壳层(6.5 单层(MLs)) Mn: ZnSe 量子点的发光热稳定性要优于薄壳层(2.6 MLs)的量子点。从 80 K 升温到 400 K 的过程中,厚壳层 Mn: ZnSe 量子点的发光几乎没有发生热猝灭,发光量子效率在 400 K 高温下依然可以达到 60%。通过对比 Mn: ZnSe 量子点的变温发光强度与荧光寿命,对 Mn: ZnSe 量子点发光热猝灭机制进行了讨论。最后,为了研究 Mn: ZnSe 量子点的发光热猝灭是否为本征猝灭,对具有不同壳层厚度的 Mn: ZnSe 量子点进行了加热-冷却循环(300-500-300 K)测试,发现厚壳层的 Mn: ZnSe 量子点的发光在循环中基本可逆。因此, Mn: ZnSe 量子点可以适用于照明器件,即使器件中会出现不可避免的较强热效应。

**关键词:**量子点;纳米晶;Mn 掺杂量子点;发光性质;热猝灭

**中图分类号:** TN304.25 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20150805.0806

## Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn-doped ZnSe quantum dots

YUAN Xi<sup>1</sup>, ZHENG Jin-ju<sup>2</sup>, LI Hai-bo<sup>1</sup>, ZHAO Jia-long<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China;

2. School of Mechanical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

\* Corresponding author, E-mail: zhaojl@jlnu.edu.cn

**Abstract:** Thermal stability of quantum dot (QD) luminescence is considered as an important factor for their applications in luminescent devices because of the Joule heat caused by inevitable current. The temperature-dependent photoluminescence (PL) properties of Mn-doped ZnSe (Mn: ZnSe) QDs with different shell thickness in the temperature range from 80 to 500 K were studied by steady-state and time-resolved PL spectra. It was found that the Mn: ZnSe QDs with thick shell (6.5 monolayers (MLs)) exhibited better PL thermal stability than the thin shell coated ones (2.6 MLs). Because almost no PL quenching occurred for thick shell-coated Mn-doped QDs from 80 to 400 K, their PL quantum yield (QY) could keep 60% even at 400 K. Moreover,

收稿日期: 2015-03-11; 修订日期: 2015-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11274304); 吉林省科技发展计划重点科技攻关资助项目 (No. 20150204067GX)

based on the change in temperature-dependent PL intensities and lifetimes of Mn:ZnSe QDs, the thermal quenching mechanism was proposed. Finally, the stability of Mn:ZnSe QDs with different shell thickness are discussed on the basis of heating-cooling cycling examination(300-500-300 K). For Mn:ZnSe QDs with thick shell, the PL was nearly totally recovered after the cycling examination. Thus, Mn:ZnSe QDs are promising for applications in luminescent devices, where strong thermal effect is inevitable.

**Key words:** quantum dots; nanocrystal; Mn-doped quantum dots; luminescence property; thermal quenching

## 1 引言

量子点(QDs)由于具有尺寸依赖的光学及电学性质、可溶液加工及良好的光化学稳定性,已经得到了人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。掺杂 Mn 或 Cu 等过渡金属到量子点,将给量子点带来了新的磁学、电学和光学性质<sup>[7]</sup>。与本征半导体量子点(如经典的 CdSe 量子点)相比, $Mn^{2+}$  离子掺杂量子点还具有其他的优势,如因具有大的斯托克斯位移、自猝灭很小和长的激发态寿命以及更好的热稳定性和化学稳定性,使其在照明、生物标记和量子点敏化太阳能电池等领域有潜在的应用价值<sup>[8-10]</sup>。特别是近几年来,在量子点中引入  $Mn^{2+}$  离子已经被证明是延长载流子寿命的有效途径,可以提高量子点敏化太阳能电池的效率<sup>[9,11]</sup>。此外,在对单个 Mn 离子掺杂量子点的光谱测试中发现, $Mn^{2+}$  离子的发光可以在深红光到深绿光波段调节,便于其应用于高显色照明器件<sup>[12]</sup>。在过去的几十年里,人们不断地对 Mn 掺杂量子点的可控合成以及光电性能等方面进行改进,使其成为可应用于制备高性能发光和光伏器件强有力的候选材料。

量子点温度依赖发光性质的研究对于量子点在发光二极管(LED)和光伏器件上的应用是非常有意义的。因为,这些器件工作时,会释放大量的热,工作温度大于室温,如大功率白光 LED 的工作温度甚至达到 450 K<sup>[13-14]</sup>,这就要求应用于这些器件的量子点应该在高温下具有良好的性能及稳定性。但是,目前关于量子点热稳定性的研究还是十分有限的。此外,在之前的文献报道中,量子点热猝灭现象经常发生,甚至从低温(如 80 K)加热到室温,热猝灭现象都不能避免。如 Mn:ZnS 量子点和 Mn:ZnSe 量子点,发光效率小于 30%,

当温度从低温(80 K)上升到室温(300 K)之后,超过 50%的发光效率损失掉<sup>[15-16]</sup>。近些年 Mn:ZnS<sup>[17-18]</sup>、Mn:ZnSe<sup>[19]</sup>和 Mn:ZnSeS<sup>[20]</sup>量子点的发光效率得到了很大的改善。目前,Zeng 等人采用一锅法制备的 Mn:ZnSe 量子点的发光效率已达到 60%<sup>[19]</sup>。但关于 Mn 掺杂量子点温度依赖的发光性质研究工作的报道依旧很少。

本文报道了 Mn:ZnSe 量子点的稳态和时间分辨变温光谱,温度变化范围为 80 ~ 500 K。通过对比薄壳层与厚壳层的 Mn:ZnSe 量子点的温度依赖发光强度,研究壳层厚度对 Mn 掺杂量子点发光热稳定性的影响,通过对变温发光强度和寿命的分析,对热猝灭机理进行讨论。此外,还对 Mn:ZnSe 量子点的发光进行了加热-冷却(300-500-300 K)循环测试,研究高温对量子点结构的影响。

## 2 实验

### 2.1 Mn:ZnSe 量子点制备

化学药品:硬脂酸锌(ZnSt<sub>2</sub>, ZnO 12.5% ~ 14%),硬脂酸(HSt,95%),硒粉(Se,99.999%),油胺(OLA,70%),十八烯(ODE,90%)从 Aldrich 公司购买,硫粉(S,99.99%),硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>,分析纯),四水合氯化锰(MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,分析纯)从阿拉丁公司购买。

前驱体制备:(1)Se 前驱体制备:将 0.075 g Se 粉、0.038 g 硼氢化钠溶解在 3 mL 油胺中至透明;(2)Zn 前驱体制备:将 0.45 g 硬脂酸锌、0.05 g 硬脂酸溶解在 3 mL 十八烯中至透明;(3)S 前驱体制备:将 0.032 g S 粉在高温(120 °C)下溶解在 10 mL 十八烯中至透明。

合成 Mn:ZnSe 量子点:将 5 mL 十八烯、

0.02 g硬脂酸锰和0.034 g硬脂酸装入25 mL的三颈瓶中,在氩气氛围下,110 °C除瓦斯20 min。将反应温度升高到275 °C,将全部的Se前驱体注入到反应瓶中,之后将反应温度快速降到260 °C,保持3 min形成MnSe晶核,随后将0.5 mL的Zn前驱体注入反应瓶中,进行ZnSe壳层包覆,反应10 min,获得了薄壳层Mn:ZnSe量子点样品。之后再加入1 mL的Zn前驱体溶液注入反应瓶,反应20 min,获得厚壳层Mn:ZnSe量子点样品。反应结束后,将温度降到室温,使用丙酮对样品进行离心纯化至少3次,最后将量子点溶解到氯仿中。

## 2.2 样品表征

Mn:ZnSe量子点的形貌通过透射电子显微镜(TEM JEM-2100F, JEOL)进行表征。温度依赖发光光谱与时间分辨光谱的测试中,将溶在氯仿中的量子点滴涂在硅衬底上,装在Janis VPF-800真空液氮低温恒温器中,通过附带时间相关单光子计数装置的Horiba Jobin YvonFluoromax-4P光谱仪进行测试。150 W氙灯作为连续激发光源,闪烁氙灯作为时间分辨光谱测试光源。通过附带积分球的YvonFluoromax-4P光谱仪测试荧光量子效率。

## 3 结果与讨论

图1为Mn:ZnSe量子点的变温发光光谱,温度变化范围为80 ~ 500 K。Mn:ZnSe也称为MnSe/ZnSe核/壳量子点,因为我们采用成核掺杂法制备Mn:ZnSe量子点,即先制成MnSe晶核,再在MnSe晶核外包覆ZnSe壳层,在高温条件下,  $Mn^{2+}$  离子从MnSe晶核扩散到ZnSe壳层中,完成掺杂。所以ZnSe壳层也是  $Mn^{2+}$  离子的掺杂基质<sup>[21]</sup>。通过对量子点进行TEM测量(图1插图),发现量子点的粒径分别为3.5和6.1 nm,通过一个单层(ML)的ZnSe壳层厚度为0.33 nm<sup>[18]</sup>,MnSe核的粒径为1.8 nm<sup>[18]</sup>,可以计算出两种样品的壳层厚度分别为2.6和6.5 MLs。在365 nm波长激光的激发下,Mn:ZnSe量子点的发光峰位在585 nm附近,这主要是来自  $Mn^{2+}$  离子的 ${}^4T_1$ 到 ${}^6A_1$ 能级的复合发光<sup>[21]</sup>。在室温下,薄壳层(2.6 MLs)的Mn:ZnSe量子点的发

光量子效率为19%,厚壳层(6.5 MLs)量子点的发光量子效率为64%。从图1(a)中可以看出,薄壳层的Mn:ZnSe量子点的发光随着温度的升高,发光强度迅速衰减,这表明有大量的缺陷态存在于量子点的表面。但对于厚壳层样品来说,如图1(b)所示,其发光强度的衰减与薄壳层样品相比明显变慢,这表明通过增加壳层厚度可以有效钝化量子点表面缺陷。我们还观察到,随着温度的升高,薄壳层以及厚壳层Mn:ZnSe量子点的发光峰位都逐渐蓝移,发光的半高全宽(FWHM)逐渐展宽。

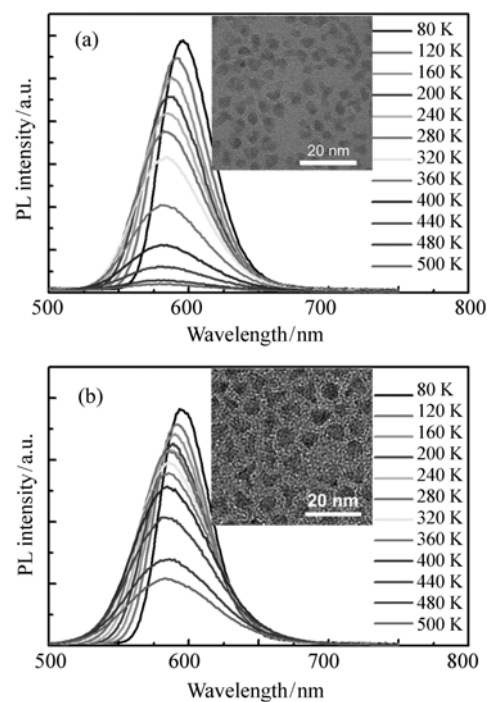


图1 壳层厚度分别为2.6 MLs(a)和6.5 MLs(b)的Mn:ZnSe量子点的变温光谱,温度范围为80 ~ 500 K,激发波长为356 nm,插图中给出的是相应的量子点电镜照片

Fig. 1 Temperature-dependent PL spectra of Mn:ZnSe (2.6 MLs) (a) and Mn:ZnSe (6.5 MLs) (b) QDs from 80 to 500 K, under excitation at 365 nm. The inset shows the typical TEM image of the QDs

图2(a)给出了Mn:ZnSe量子点的发光峰能量随温度的变化曲线。薄壳层量子点的发光峰位蓝移了46 meV(从595 ~ 582 nm),厚壳层的量子

点蓝移了 40 meV(从 593 ~ 582 nm)。发光的蓝移主要是由于掺杂基质 ZnSe 的晶格热膨胀引起的<sup>[22-23]</sup>。这与之前文献报道中 Mn: ZnS 及 Mn: CdS 的发光峰位随温度升高发生蓝移的结果相一致<sup>[23]</sup>。此外,量子点发光的半峰宽随温度的变化曲线。如图 2(b)所示。温度依赖的发光线宽可以由式(1)来描述<sup>[18]</sup>:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right)}, \quad (1)$$

式中, $\Gamma_0$ 为温度为 0 K 时的发光线宽, $\hbar\omega$  是晶格振动的能量子。如图 2(b)中的实线所示, Mn: ZnSe 量子点的发光线宽可以很好地由式(1)进行拟合,薄壳层与厚壳层的量子点拟合出的  $\hbar\omega$  值分别为 25 meV 与 28 meV,与 ZnSe 体材料的 31 meV<sup>[24]</sup> 相近,微小的差异可能来自于核/壳界面的应力<sup>[23]</sup>。

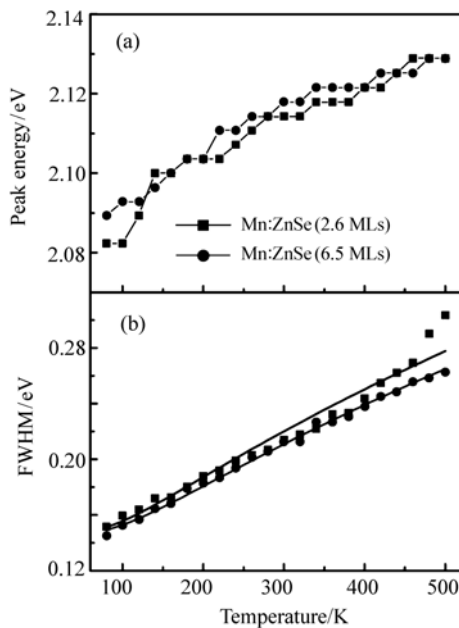


图2 Mn: ZnSe 量子点的温度依赖的发光峰能量(a)和发光半高宽(b),实线为拟合曲线

Fig.2 Temperature-dependent PL peak energy(a) and FWHM(b) of Mn: ZnSe QDs. Solid lines represent the fitting curves

为了研究 Mn: ZnSe 量子点的发光动力学过程,图3给出了壳层厚度分别为 2.6 和 6.5 MLs 的 Mn: ZnSe 量子点的温度依赖荧光衰减曲线,温

度变化范围为 80 ~ 500 K。从图中可以看出,荧光衰减曲线的变化趋势与发光强度的趋势相类似,随着温度的升高,荧光衰减逐渐变快。我们通过双指数衰减函数:

$$N(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

对荧光衰减曲线进行拟合,之后使用式(3)来计算 Mn: ZnSe 量子点的平均寿命  $\tau_{Mn}(T)$ :

$$\tau_{Mn}(T) = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2), \quad (3)$$

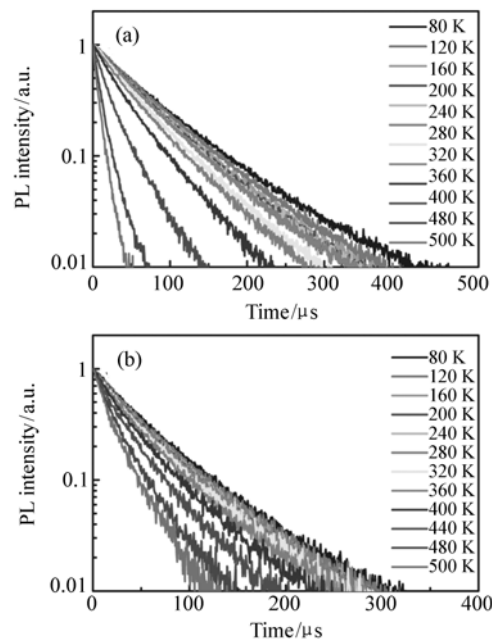


图3 壳层厚度分别为 2.6 MLs(a)和 6.5 MLs(b)的 Mn: ZnSe 量子点的温度依赖荧光衰减曲线,激发波长为 365 nm

Fig.3 Temperature-dependent PL decay curves of Mn: ZnSe (2.6 MLs) (a) and Mn: ZnSe (6.5 MLs) (b) QDs under excitation at 365 nm

相应的温度依赖的平均寿命结果如图4所示。从图中可以看出, Mn: ZnSe 量子点的的荧光寿命为微秒量级,与文献中报道的 Mn 掺杂在 ZnSe 中的寿命相一致<sup>[18]</sup>,说明量子点的发光来自于  $Mn^{2+}$  离子的发光,而非基质 ZnSe 的发光。

为了研究 Mn: ZnSe 量子点的荧光猝灭机理,将量子点的发光积分强度随温度的变化曲线也在

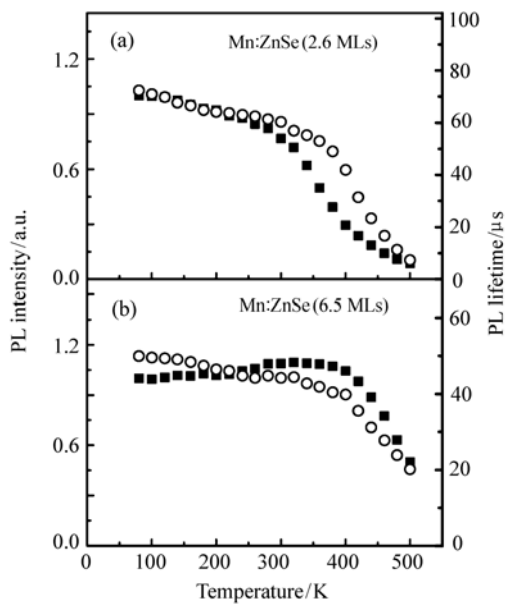


图 4 壳层厚度分别为 2.6 MLs(a) 和 6.5 MLs(b) 的 Mn:ZnSe 量子点的发光积分强度(方块)与荧光寿命(圆环)随温度的变化曲线,其中发光积分强度在 80 K 处归一化

Fig. 4 Temperature-dependent integrated PL intensities (square) and average lifetimes(circle) of Mn:ZnSe(2.6 MLs) (a) and Mn:ZnSe(6.5 MLs) (b) QDs, the integrated PL intensities were normalized at 80 K

图 4 中给出。由图 4(a)可以看出,从 80 ~ 300 K 的温度范围内,薄壳层的 Mn:ZnSe 量子点的发光强度缓慢衰减,当温度超过 300 K 时,其发光迅速衰减,在 500 K 时,发光强度仅为低温(80 K)时的 10% 左右。而对于厚壳层的 Mn:ZnSe 量子点,我们惊喜地发现,其发光强度在 80 ~ 400 K 的温度范围内基本保持不变,表明在 400 K 高温下,其发光效率依然可达到 60%。如此好的发光热稳定性是之前文献报道的非掺杂量子点所达不到的<sup>[13]</sup>。通常,非掺杂量子点从低温升到高温的过程中会表现出较强的持续性荧光猝灭(如 CdSe/CdS/ZnS 核/壳量子点从 300 ~ 500 K,发光基本被完全猝灭)<sup>[18]</sup>。这种巨大的发光稳定性差异是由于两者的发光机理不同导致的。激子直接复合导致本征量子点发光。从基质到  $Mn^{2+}$  离子的能量传递, $Mn^{2+}$  离子获得能量,d-d 跃迁使得 Mn 掺杂量子点发光<sup>[21]</sup>。能量传递的速率很快,为几个到

几十皮秒<sup>[25]</sup>,在与非辐射复合的竞争中处于优势地位,因此,对无辐射猝灭中心, $Mn^{2+}$  离子更不敏感,具有更好的发光热稳定性。当温度超过 400 K 之后,厚壳层的 Mn:ZnSe 量子点才开始发生较为明显的发光热猝灭现象。

从图 4(a)中还可以看出,发光效率低的薄壳层 Mn:ZnSe 量子点,发光强度从 300 K 开始快速下降,但发光寿命从 360 K 才开始快速降低,发光强度比寿命衰减的快,这就表明在温度升高的过程中,从基质的激子到  $Mn^{2+}$  离子的能量传递效率  $\Phi_{ET}(T)$  在下降。因为 Mn 掺杂量子点的发光强度可以表达成公式(4)<sup>[22]</sup>:

$$I(T) \propto \Phi_{ET}(T) \times \Phi_{Mn}(T) \propto \Phi_{ET}(T) \times \tau_{Mn}(T), \quad (4)$$

式中, $\Phi_{Mn}(T)$  是  $Mn^{2+}$  离子的发光效率。薄壳层 Mn:ZnSe 量子点的热猝灭过程是由于  $\Phi_{ET}(T)$  和  $\Phi_{Mn}(T)$  双重降低导致的。对于发光效率高的厚壳层 Mn:ZnSe 量子点而言,其发光强度和寿命都是从 400 K 开始出现明显的下降,两者随温度的变化趋势比较相近,说明  $\Phi_{ET}(T)$  对温度的依赖较弱,在 400 K 高温以上,Mn:ZnSe 量子点发光猝灭主要是由于  $\Phi_{Mn}(T)$  降低导致的。低光效的薄壳层和高光效的厚壳层 Mn:ZnSe 量子点不同的热猝灭机制可能由于两者无辐射复合中心的密度不同导致的,薄壳层样品中无辐射复合中心的密度较高,增加壳层厚度可以有效地钝化表面缺陷,使厚壳层样品无辐射复合中心的密度降低。一般来说,升高温度可以增加 ZnSe 基质中激子-声子耦合的几率,这势必会影响从激子到 Mn 的能量传递效率,因为激子-声子耦合导致的无辐射复合过程与激子到 Mn 的能量传递过程很明显是相互竞争的。因此增加壳层厚度,减小量子点表面无辐射复合中心的数量,提高激子到  $Mn^{2+}$  离子的能量传递速率可以很好地改善 Mn:ZnSe 量子点的发光热稳定性。

为了研究高温引起的 Mn:ZnSe 量子点的发光猝灭是否为本征的,即高温处理后是否引入了新的缺陷。我们测量了 Mn:ZnSe 量子点在加热-冷却(300 K-500 K-300 K)循环过程中的变温光

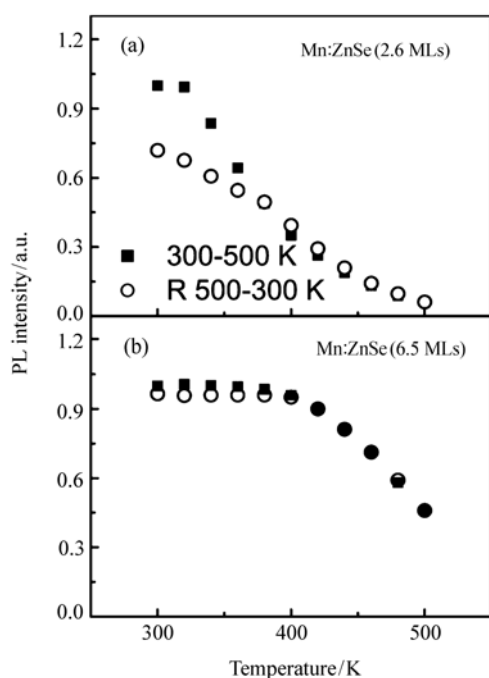


图5 壳层厚度分别为2.6 MLs(a)和6.5 MLs(b)的Mn:ZnSe量子点的发光积分强度在加热-冷却循环过程中的变化,黑色实心方块为升温过程,红色空心圆环为降温过程

Fig. 5 Temperature-dependent integrated PL intensities of Mn:ZnSe (2.6 MLs) (a) and Mn:ZnSe (6.5 MLs) (b) QDs in heating-cooling cycle processes. Black solid squares refer to the heating processes, while red open circles represent the cooling processes

谱,对应的发光积分强度随温度的变化曲线如图5所示。对于薄壳层Mn:ZnSe量子点,如图5(a)所示,在加热-冷却循环之后,发光强度仅恢复了70%,其余的30%永久性的损失掉了,这表明在升温的过程中,量子点中有新的永久缺陷产生。对于厚壳层Mn:ZnSe量子点,如图5(b)所示,在加热-冷却循环之后,发光强度基本完全恢复(恢复程度为97%),这说明不可逆的荧光猝灭过程是不存在的,这种可逆过程说明发光热猝灭是本征的,厚壳层Mn:ZnSe量子点发光性能在经过高温热处理之后依然可以很好地保留下来。这些实验结果表明增加壳层厚度还可以有效抑制新的永久缺陷产生,使得Mn离子掺杂量子点可以适合在高温下工作。

## 4 结 论

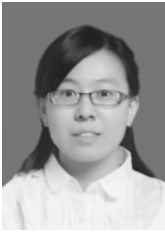
本文中研究了Mn:ZnSe量子点在80~500 K温度范围内的发光热稳定性。实验结果发现,Mn:ZnSe量子点的荧光量子效率在400 K高温条件下仍然可以达到60%,在80~400 K的升温过程中几乎没有观察到热猝灭现象。增加壳层厚度,可以有效地减小Mn:ZnSe量子点无辐射复合中心的密度,改善 $Mn^{2+}$ 离子发光热稳定性,以及Mn:ZnSe量子点的结构热稳定性,有效抑制高温引入的新缺陷。这些结果表明 $Mn^{2+}$ 离子掺杂量子点有望应用于工作温度较高的发光器件。

## 参考文献:

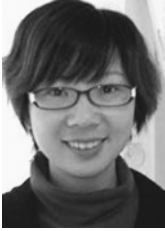
- [1] COE S, WOO W-K, BAWENDI M, *et al.*. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices[J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 800-803.
- [2] BOURZAC K. Quantum dots go on display[J]. *Nature*, 2013, 493(7432): 283.
- [3] 姜庆, 曲松楠. 基于超级碳点的水致荧光“纳米炸弹”[J]. *中国光学*, 2015, 8(1): 91-98.  
LOU Q, QU S N. Water triggered luminescent “nano-bombs” based on supra-carbon-nanodots[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(1): 91-98. (in Chinese)
- [4] 付作岭, 董晓睿, 盛天琦, 等. 纳米晶体中稀土离子的发光性质及其变化机理研究[J]. *中国光学*, 2015, 8(1): 139-144.  
FU Z L, DONG X R, SHENG T Q, *et al.*. Luminescence properties and various mechanisms of rare earth ions in the nanocrystals[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(1): 139-144. (in Chinese)
- [5] 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]. *Chinese J. Luminescence*, 2014, 35(9):1051-1057. (in Chinese)
- [6] 陈肖慧, 王秀英, 赵家龙. ZnCuInS 量子点的变温光致发光[J]. *发光学报*, 2012, 33(9):923-928.
- CHEN X H, WANG X Y, ZHAO J L. Temperature-dependent photoluminescence of ZnCuInS quantum dots [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(9):923-928. (in Chinese)
- [7] ERWIN S C, ZU L, HAFTTEL M, *et al.*. Doping semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2005, 436(7047):91-94.
- [8] LIN B, YAO X, ZHU Y, *et al.*. Multifunctional manganese-doped core shell quantum dots for magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells [J]. *New J. Chem.*, 2013, 37(10):3076-3083.
- [9] LUO J, WEI H, HUANG Q, *et al.*. Highly efficient core-shell CuInS<sub>2</sub> Mn doped CdS quantum dot sensitized solar cells [J]. *Chem. Comm.*, 2013, 49(37):3881-3883.
- [10] 杜鸿延, 魏志鹏, 孙丽娟, 等. 与掺杂浓度相关的 ZnS:Mn 纳米粒子的发光性质 [J]. *中国光学*, 2013, 6(1):112-116.
- DU H Y, WEI ZH P, SUN L J, *et al.*. Luminescent properties of ZnS:Mn nanoparticles dependent on doping concentration [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(1):112-116. (in Chinese)
- [11] KAMAT P V. Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45(11):1906-1915.
- [12] HAZARIKA A, LAYEK A, DE S, *et al.* Ultranarrow and widely tunable Mn<sup>2+</sup>-induced photoluminescence from single Mn-doped nanocrystals of ZnS-CdS alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(26):267401.
- [13] ZHAO Y, RIEMERSMA C, PIETRA F, *et al.* High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10):9058-9067.
- [14] BACHMANN V, RONDA C, MEIJERINK A. Temperature quenching of yellow Ce<sup>3+</sup> luminescence in YAG:Ce [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(10):2077-2084.
- [15] TANAKA M, MASUMOTO Y. Very weak temperature quenching in orange luminescence of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanocrystals in polymer [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 324(4):249-254.
- [16] CUI Y, ZHONG Z, WANG D, *et al.* High performance silicon nanowire field effect transistors [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3(2):149-152.
- [17] ZHANG W, LI Y, ZHANG H, *et al.* Facile synthesis of highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(20):10432-10438.
- [18] YUAN X, ZHENG J, ZENG R, *et al.* Thermal stability of Mn<sup>2+</sup> ion luminescence in Mn-doped core shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1):300-307.
- [19] ZENG R, RUTHERFORD M, XIE R, *et al.* Synthesis of highly emissive Mn-doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(6):2107-2113.
- [20] ZENG R, ZHANG T, DAI 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.
- [21] 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.
- [22] ZHENG J, CAO S, WANG L, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn:ZnCdS quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(58):30948-30952.
- [23] CHEN H-Y, MAITI S, NELSON C A, *et al.* Tuning temperature dependence of dopant luminescence via local lattice strain in core/shell nanocrystal structure [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(44):23838-23843.
- [24] ZHOU W, LIU R, TANG D, *et al.* Luminescence and local photonic confinement of single ZnSe:Mn nanostructure and the shape dependent lasing behavior [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(5):055201.
- [25] CHEN H-Y, MAITI S, SON DH. Doping location-dependent energy transfer dynamics in Mn-doped CdS/ZnS nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1):583-591.

## 作者简介:



袁 曦(1987—),女,辽宁本溪人,讲师,2009年于吉林大学获得学士学位,2014年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体量子点的光学性质表征和光电器件方面的研究。E-mail: xiaqing0731@163.com



郑金桔(1980—),女,浙江台州人,副教授,2002年于重庆师范大学获得学士学位,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事过渡金属掺杂的半导体纳米晶的制备和光电子学性质方面的研究。E-mail: zhengzhao2007@163.com



李海波(1962—),男,浙江宁波人,教授,博士生导师,1984年、1989年、1995年分别于吉林大学获得学士、硕士、博士学位,主要从事无机纳米材料的磁学和光学性质及光电器件方面的研究。E-mail: lihaobo@jlnu.edu.cn



赵家龙(1963—),男,辽宁岫岩人,教授,博士生导师,1986年、1989年分别于吉林大学获得学士、硕士学位,2001年于日本筑波大学获得博士学位,2001-2007年分别于德国美因茨大学和美国华盛顿大学做博士后,主要从事量子点材料及发光器件方面的研究。E-mail: zhaojl@jlnu.edu.cn