

# 铁系金属氯化物对全无机铅卤钙钛矿纳米晶 发光性质的影响

胡佳佩, 吴超, 翁俊旗, 王一卉, 贺香红\*

江苏理工学院化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001

**摘要** 以铁系金属氯化物为氯源,用室温过饱和结晶法制备 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶(NCs),其中氯离子与 Cs<sup>+</sup> 及 Pb<sup>2+</sup> 结合形成了 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶。研究发现,铁系离子 Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 并没有完全猝灭所得 NCs 的荧光。所得 NCs 在 365 nm 紫外光激发下发出色纯度高的纯正蓝色荧光,量子效率稍高于以氯化铅为氯源所得的 NCs 的量子效率。

**关键词** 材料; 无机铅卤钙钛矿纳米晶; 铁系金属氯化物; 光致发光; 室温液相合成

中图分类号 O782

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.101602

## Influence of Ferrous Metal Chloride on Photoluminescence Properties of Fully-Inorganic Lead Halide Perovskite Nanocrystals

Hu Jiapei, Wu Chao, Weng Junqi, Wang Yihui, He Xianghong\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,  
Changzhou, Jiangsu 213001, China

**Abstract** CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals (NCs) are prepared by the supersaturated recrystallization process at room temperature using ferrous metal chlorides as the chlorine sources. The Cl<sup>-</sup> ions react with Cs<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> to form CsPbCl<sub>3</sub> NCs. The photoluminescence of the as-obtained NCs is not completely quenched by adding Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup>. However, the as-synthesized NCs emit pure blue photoluminescence excited by 365 nm ultraviolet light. Especially, the quantum efficiency is slightly higher than that of NCs using lead chloride as the chlorine source.

**Key words** materials; inorganic halide perovskite nanocrystals; ferrous metal chlorides; photoluminescence; room temperature solution-phase synthesis

**OCIS codes** 160.6000; 160.2540; 160.4236; 250.5230

## 1 引言

全无机铅卤钙钛矿纳米晶<sup>[1]</sup>具有优异的光电性质、广阔的应用前景及简单的制备工艺等核心优势,其中 CsPbX<sub>3</sub> (X 为卤素 Cl、Br、I 或混合卤素) 纳米晶备受关注,相关研究如雨后春笋般涌现并呈现急剧增长的态势,成为光电材料领域里一个新兴研究前沿<sup>[2-4]</sup>。作为铅卤钙钛矿体系中重要的一员, CsPbCl<sub>3</sub> 既是一种蓝紫光发光材料<sup>[5-7]</sup>,也是一种适

于掺杂光活性金属离子的基质材料<sup>[8]</sup>。目前, CsPbCl<sub>3</sub> 基纳米晶的主要合成方法有热注射法<sup>[9-14]</sup>、离子交换法<sup>[15-17]</sup> 以及室温过饱和结晶法<sup>[5,18-19]</sup>。其中,热注射法的不足之处在于合成时需要较高的温度和额外的保护气氛<sup>[9-14]</sup>,也无法大批量制备。由于交换反应进程无法准确控制,因而离子交换法通常难以得到发射峰位固定的纳米晶。相对而言,由于可在空气环境中实施且简便易行、适于大批量合成,室温过饱和结晶法是一种制备铅卤

收稿日期: 2018-11-27; 修回日期: 2018-12-02; 录用日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(51872129)、国家自然科学基金联合重大研究计划(91544220)、江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(2018111463008Z)

\* E-mail: hexh@jsut.edu.cn

钙钛矿纳米晶比较理想的方法<sup>[2]</sup>。

通常,人们选择氯化铅<sup>[10,15,20-21]</sup>、碱金属氯化物<sup>[22-23]</sup>、碱土金属氯化物<sup>[17]</sup>、氯化铟<sup>[16-17]</sup>、四丁基氯化铵<sup>[24]</sup>或三甲基氯硅烷<sup>[25]</sup>等作为氯源合成 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶。上述氯源获得的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的荧光发射峰通常位于蓝紫光区(400~410 nm)<sup>[5-7]</sup>,无法充当固态照明和显示器件里的蓝光发光材料(波长 450 nm 附近)。此外,虽然上述氯源中的阳离子对样品的荧光几乎没有猝灭作用,但所得 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的发光量子效率很低<sup>[15]</sup>。至今未见以含荧光猝灭阳离子的氯化物为氯源制备 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的报道。位于元素周期中第 4 周期的铁、钴和镍称为铁系元素。这些元素的 3d 壳层未填满,价态较易改变,能俘获晶体中移动的载流子;在晶格中形成一系列彼此相近的能级,从而容易产生无辐射跃迁,因此常常导致荧光猝灭<sup>[26]</sup>。

为了获得量子效率较高的蓝色荧光纳米晶,也为了揭示铁系氯化物对铅卤钙钛矿纳米晶发光性能的影响,本文以铁系氯化物为氯源,采用简易的室温过饱和和结晶法合成了发射峰位于蓝光区的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶,并观察了铁系氯化物对所得样品的物相结构、形貌,尤其是发光性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

采用室温过饱和和结晶法制备样品。在制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶时,室温下将 0.8 mmol 溴化铯和 0.8 mmol 溴化铅超声溶解在 20.00 mL 的 N,N 二甲基甲酰胺(DMF)中,加入 2.00 mL 油酸和 1.00 mL 油胺,搅拌 0.5 h,得铯铅前驱体溶液。取 2.00 mL 该前驱体溶液,在磁力搅拌下,快速加至 15.00 mL 甲苯中,滴加结束后继续搅拌 15 min,得亮黄色胶体溶液。然后离心分离,将所得固体沉淀物分散在环己烷中备用,即得 CsPbBr<sub>3</sub> 胶体纳米晶。

以铁系氯化物为氯源制备 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的过程与上述过程基本相同。不同之处在于:预先把 4 mmol 的氯化铁(或氯化亚铁、氯化钴和氯化镍)固体超声溶解在 10.00 mL DMF 中,得 0.40 mol/L 的氯化物溶液。然后把 2.00 mL 铯铅前驱体溶液和 1.00 mL 的氯化物溶液同时加入 15.00 mL 甲苯中。

### 2.2 样品的表征

用荷兰帕纳科 X'PERT POWDER 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,Cu 靶,波长  $\lambda = 15.406$  nm, Ni

滤波片,电压为 40 kV,电流为 40 mA)测定物相结构。采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2011 型,日本电子株式会社,日本)观测样品的形貌,并进行能谱分析。分别用紫外-可见分光光度计(UV-2550, Shimadzu, 日本)和荧光光谱仪(FLS920 型, Edinburgh, 英国,光源 450 W 氙灯)测定样品的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和荧光光谱及荧光量子效率。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的物相结构

图 1 是样品的 XRD 图,其中  $\theta$  为衍射角。未加入铁系氯化物时样品的 XRD 图呈现出较强的衍射峰,表明样品具有较高的结晶度。该衍射图与标准卡片 JCPDS# 18-0364 吻合,属于单斜相 CsPbBr<sub>3</sub>。同时也存在 PbBr<sub>2</sub> 杂相峰。而以 NiCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 为氯源所得样品的衍射峰的位置和强度与标准卡片 JCPDS# 84-0438 基本一致,属于立方相 CsPbCl<sub>3</sub>,且未出现任何杂相峰。与 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶相比,以铁系氯化物为氯源所得的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶的衍射峰向高角度移动。根据布拉格方程可知,晶面间距变小。这是因为 Cl<sup>-</sup> 半径比 Br<sup>-</sup> 小,导致晶格收缩。此外,以 NiCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 为氯源所得样品的能谱分析表明,样品中均含有 Cs、Pb 和 Cl 元素,这 3 种元素的原子分数如表 1 所示。可知,所得样品的组成比均接近 1:1:3。

虽然反应体系中也共存一定量的 Br<sup>-</sup>,但是,由于 CsPbCl<sub>3</sub> 的形成能(-13.2 eV)低于 CsPbBr<sub>3</sub> (-6.45 eV)<sup>[27]</sup>,其中的氯离子优先与 CsBr 提供的 Cs<sup>+</sup> 以及 PbBr<sub>2</sub> 提供的 Pb<sup>2+</sup> 结合形成 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶,因此最终形成了 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶。

### 3.2 样品的形貌特征

图 2 给出了样品的 TEM 和高分辨电镜(HR-TEM)照片。如图 2(a)所示,所制得的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶颗粒呈方块状,颗粒尺寸约为 60~90 nm。其晶格条纹间距约为 0.583 nm,与单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 的(100)晶面间距一致。这也证明了所获晶体为单斜相 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶。图 2(c)、(g)表明,以 FeCl<sub>3</sub> 和 CoCl<sub>2</sub> 为氯源所得的样品颗粒为准方形;以 FeCl<sub>2</sub> 为氯源所得的样品颗粒则为方形,颗粒平均粒径约为 41.4 nm[图 2(e)];与其他铁系氯化物明显不同的是,以 NiCl<sub>2</sub> 为氯源所得的样品为方形纳米薄片,其边长约为 53~80 nm[图 2(i)];当以 PbCl<sub>2</sub> 为氯源时,获得边长约为 8~35 nm 的方形纳米晶

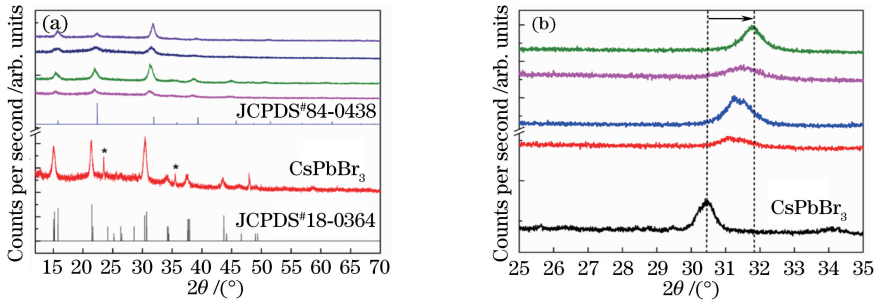


图 1 样品的 XRD 图。(a) CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶和以铁系氯化物为氯源(由上而下依次以 NiCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 为氯源)所得样品;(b)局部图

Fig. 1 XRD patterns of samples. (a) CsPbBr<sub>3</sub> and as-obtained samples prepared by ferrous metal chlorides as chlorine sources (from top to bottom, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, and FeCl<sub>3</sub> used as chlorine sources); (b) local patterns

表 1 样品的化学成分(原子分数,%)

Table 1 Chemical compositions of samples (atomic fraction, %)

Condition	Cs	Pb	Cl
NiCl <sub>2</sub> as Cl <sup>-</sup> source	19.7	20.3	60.0
CoCl <sub>2</sub> as Cl <sup>-</sup> source	19.1	20.6	60.3
FeCl <sub>2</sub> as Cl <sup>-</sup> source	19.3	20.2	60.5
FeCl <sub>3</sub> as Cl <sup>-</sup> source	19.9	20.4	59.7

[图 2(k)]。此外,由 HR-TEM 照片可求出,以 FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub> 和 NiCl<sub>2</sub> 为氯源所得样品的晶格条纹间距依次约为 0.561, 0.186, 0.562, 0.185 nm, 分别与立方相 CsPbCl<sub>3</sub> 的(100)、(221)、(100)及(221)晶面间距一致。这再次证明了所获晶体为立方相 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶。

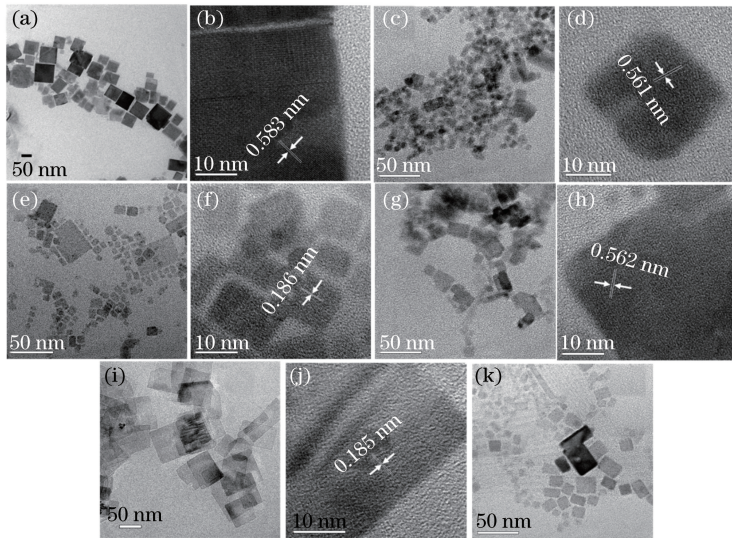


图 2 纳米晶的 TEM 照片和 HR-TEM 照片。(a) CsPbBr<sub>3</sub> 的 TEM 照片;(b) CsPbBr<sub>3</sub> 的 HR-TEM 照片;(c)以 FeCl<sub>3</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 TEM 照片;(d)以 FeCl<sub>3</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 HR-TEM 照片;(e)以 FeCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 TEM 照片;(f)以 FeCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 HR-TEM 照片;(g)以 CoCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 TEM 照片;(h)以 CoCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 HR-TEM 照片;(i)以 NiCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 TEM 照片;(j)以 NiCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 HR-TEM 照片;(k)以 PbCl<sub>2</sub> 为氯源所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM and HR-TEM images of nanocrystals. (a) TEM image of CsPbBr<sub>3</sub>; (b) HR-TEM image of CsPbBr<sub>3</sub>; (c) TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using FeCl<sub>3</sub> as chlorine source; (d) HR-TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using FeCl<sub>3</sub> as chlorine source; (e) TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using FeCl<sub>2</sub> as chlorine source; (f) HR-TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using FeCl<sub>2</sub> as chlorine source; (g) TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using CoCl<sub>2</sub> as chlorine source; (h) HR-TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using CoCl<sub>2</sub> as chlorine source; (i) TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using NiCl<sub>2</sub> as chlorine source; (j) HR-TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using NiCl<sub>2</sub> as chlorine source; (k) TEM image of CsPbCl<sub>3</sub> prepared using PbCl<sub>2</sub> as chlorine source



### 3.3 样品的发光性质

图3给出了CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶的UV-vis吸收光谱A和发射光谱(激发波长 $\lambda_{ex}=365$  nm)。样品本身呈黄色[图3(b)]。在499 nm附近呈现出明显的吸收边。在365 nm的紫外光激发下,

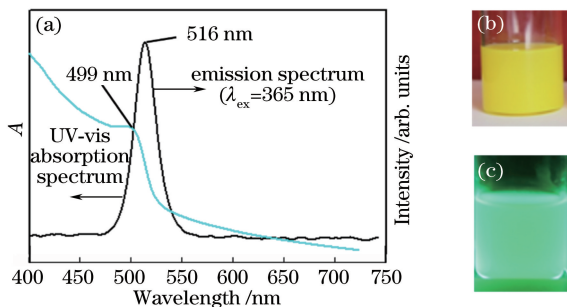


图3 CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶的UV-vis吸收光谱,发射光谱及数码照片。(a) UV-vis吸收光谱与发射光谱;(b)无紫外光辐射条件下的数码照片;(c) 365 nm紫外光辐射下的数码照片

Fig. 3 UV-vis absorption spectrum, emission spectrum and digital photographs of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals. (a) UV-vis absorption and emission spectra; (b) digital photograph without UV light irradiation; (c) digital photograph with 365 nm UV light irradiation

CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶发出很强的绿色荧光[图3(c)]。发射光谱中只呈现一个峰位于516 nm附近,该发射峰对称、峰窄(半峰全宽为18.1 nm),来自激子发光,量子产率为78.7%。

以FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>和NiCl<sub>2</sub>为氯源所得样品的UV-vis吸收光谱和发射光谱如图4所示。样品在400~465 nm范围内呈现明显的吸收边。与CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶相比,其吸收峰均发生了蓝移,其中以NiCl<sub>2</sub>为氯源时蓝移程度最大,这可能是颗粒的厚度小于激子玻尔半径产生量子限域效应引起的<sup>[28-29]</sup>。除了以FeCl<sub>3</sub>为氯源时样品为浅黄色,其余样品均为无色[图4(c)]。在365 nm的紫外光照射下,上述样品均发出蓝色荧光[图4(d)]。荧光发射峰也从511 nm蓝移至455 nm甚至438 nm附近,这也属于激子发光<sup>[7]</sup>。以FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>和NiCl<sub>2</sub>为氯源时所得样品的发射峰峰形对称,发射峰半峰全宽分别为18.8, 18.1, 16.3, 17.2 nm。它们的量子产率分别为5.3%, 6.7%, 7.1%, 5.1%, 稍高于以氯化铝为氯源所制得的CsPbCl<sub>3</sub>纳米晶的量子产率(1.9%)。但是,与前述CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶相比,所获得的CsPbCl<sub>3</sub>纳米晶的发光量子效率较低,这是由其固有的性质所决定<sup>[15,30]</sup>。

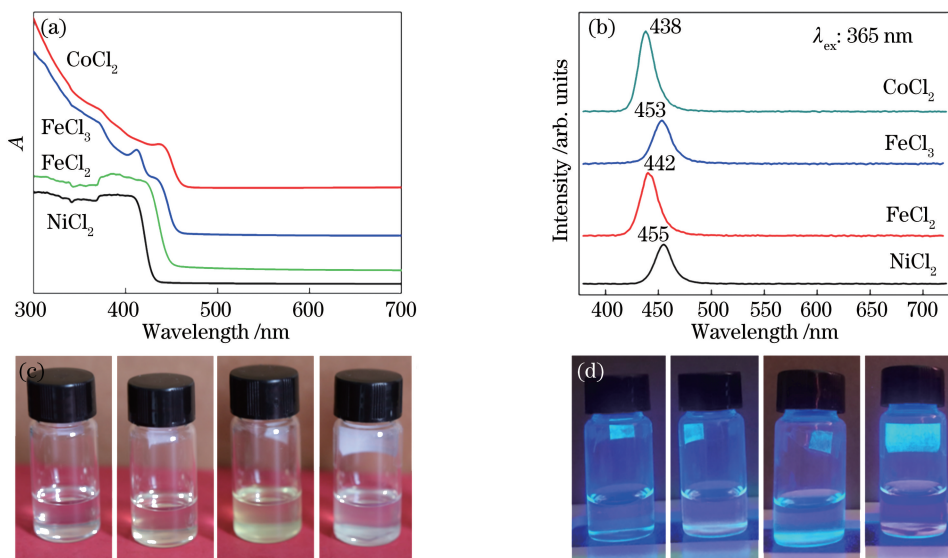


图4 不同氯源下所得样品的UV-vis吸收光谱、发射光谱及数码照片。(a) UV-vis吸收光谱;(b)发射光谱;(c)无紫外光辐射条件下的数码照片(从左到右依次为以CoCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>和NiCl<sub>2</sub>为氯源);(d) 365 nm紫外光辐射下的数码照片(从左到右依次为以CoCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>和NiCl<sub>2</sub>为氯源)

Fig. 4 UV-vis absorption spectra, emission spectra and digital photographs of as-obtained nanocrystals using different chlorine sources. (a) UV-vis absorption spectra; (b) emission spectra; (c) digital photographs without UV light irradiation (from left to right, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and NiCl<sub>2</sub> used as chlorine sources); (d) digital photographs with 365 nm UV light irradiation (from left to right, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and NiCl<sub>2</sub> used as chlorine sources)

## 4 结 论

以含荧光猝灭离子的铁系氯化物为氯源,采用过饱和结晶法合成了 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶。XRD 和 HR-TEM 结果证明了所制备的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶均为立方相。所获得的 CsPbCl<sub>3</sub> 纳米晶在 365 nm 的紫外光激发下均可发出色纯度高的蓝色荧光。发射峰峰形对称且半峰全宽小、峰位随氯化物的金属离子不同而各异,发光量子效率稍高于以氯化铅为氯源时的纳米晶。尤其是以 NiCl<sub>2</sub> 为氯源时所得纳米晶,颗粒为纳米薄片,便于组装和成膜;且发射峰位于 438 nm 附近,呈现较纯正的蓝光,相信经过形貌和性能再优化后有望应用于新型照明和显示器件中。

## 参 考 文 献

- [1] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [2] He X H, Qiu Y C, Yang S H. Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: a new research frontier of optoelectronic materials [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32): 1700775.
- [3] Li X M, Cao F, Yu D J, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications[J]. *Small*, 2017, 13(9): 1603996.
- [4] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Science*, 2017, 358(6364): 745-750.
- [5] Li X M, Wu Y, Zhang S L, *et al.* CsPbX<sub>3</sub> quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [6] Yong Z J, Guo S Q, Ma J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [7] Xu K Y, Lin C C, Xie X B, *et al.* Efficient and stable luminescence from Mn<sup>2+</sup> in core and core-isocrystalline shell CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(10): 4265-4272.
- [8] He X H, Fu Y, Li Z C, *et al.* Doping of metal ions in CsPbX<sub>3</sub> all inorganic lead trihalide perovskite nanocrystals[J/OL]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2018. [2018-12-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5838.O6.20181226.1058.008.html>.  
贺香红, 傅瑜, 李中春, 等. 金属离子掺杂全无机铅卤钙钛矿 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶 [J]. *中国科学: 化学*, 2018. [2018-12-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5838.O6.20181226.1058.008.html>.
- [9] Yuan X, Ji S H, de Siena M C, *et al.* Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn<sup>2+</sup>-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with varied dopant concentration[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 8003-8011.
- [10] De A, Mondal N, Samanta A. Luminescence tuning and exciton dynamics of Mn-doped CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(43): 16722-16727.
- [11] Rossi D, Parobek D, Dong Y T, *et al.* Dynamics of exciton-Mn energy transfer in Mn-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(32): 17143-17149.
- [12] Shao H, Bai X, Cui H N, *et al.* White light emission in Bi<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> ion co-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1023-1029.
- [13] Das Adhikari S, Dutta S K, Dutta A, *et al.* Chemically tailoring the dopant emission in manganese-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(30): 8746-8750.
- [14] Lin C C, Xu K Y, Wang D, *et al.* Luminescent manganese-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dots [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 45906.
- [15] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(32): 10276-10281.
- [16] Zhang T, Li G P, Chang Y J, *et al.* Full-spectra hyperfluorescence cesium lead halide perovskite nanocrystals obtained by efficient halogen anion exchange using zinc halogenide salts [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(8): 1165-1171.
- [17] Fang S F, Li G S, Lu Y T, *et al.* Highly

- luminescent CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) nanocrystals achieved by a novel rapid anion exchange at room temperature [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2018, 24(8): 1898-1904.
- [18] Zhu J R, Yang X L, Zhu Y H, *et al.* Room-temperature synthesis of Mn-doped cesium lead halide quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(17): 4167-4171.
- [19] Mir W J, Jagadeeswararao M, Das S, *et al.* Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 537-543.
- [20] Tang Y Y, Cao X Y, Honarfar A, *et al.* Inorganic ions assisted the anisotropic growth of CsPbCl<sub>3</sub> nanowires with surface passivation effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29574-29582.
- [21] Liu W N, Zheng J J, Cao S, *et al.* Mass production of Mn<sup>2+</sup>-doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with high quality and enhanced optical performance [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(10): 2641-2647.
- [22] Xu W, Li F M, Lin F Y, *et al.* Synthesis of CsPbCl<sub>3</sub>-Mn nanocrystals via cation exchange [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(21): 1700520.
- [23] Guhrenz C, Benad A, Ziegler C, *et al.* Solid-state anion exchange reactions for color tuning of CsPbX<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 9033-9040.
- [24] Wei S, Yang Y C, Kang X J, *et al.* Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50%-85% photoluminescence quantum yields [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(45): 7265-7268.
- [25] Milstein T J, Kroupa D M, Gamelin D R. Picosecond quantum cutting generates photoluminescence quantum yields over 100% in ytterbium-doped CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3792-3799.
- [26] БирМАН Т А, Jin C Q. Some regularity of luminescence quenching for (Zn, Cd)S phosphor by nickel, cobalt and iron [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1975(3): 55-59.  
БирМАН Т А, 金长清. 镍、钴、铁对硫化锌镉磷光体发光猝灭作用的某些规律性 [J]. *国外发光与光电*, 1975(3): 55-59.
- [27] Zou S H, Liu Y S, Li J H, *et al.* Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn (II) substitution for air-stable light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [28] Akkerman Q A, Motti S G, Srimath Kandada A R, *et al.* Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 1010-1016.
- [29] Bekenstein Y, Koscher B A, Eaton S W, *et al.* Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 16008-16011.
- [30] Pellet N, Teuscher J, Maier J, *et al.* Transforming hybrid organic inorganic perovskites by rapid halide exchange [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 2181-2188.