

## 激光与光电子学进展

## ZnCdS:Mn/ZnS 量子点在硅基紫外探测器中的应用

周祥燕<sup>1</sup>, 项文斌<sup>1</sup>, 陈涌稷<sup>1</sup>, 袁玉芬<sup>2</sup>, 崔一平<sup>1</sup>, 张家雨<sup>1\*</sup><sup>1</sup>东南大学电子科学与工程学院, 江苏 南京 210096;<sup>2</sup>中国人民解放军陆军装备部驻无锡地区军事代表室, 江苏 无锡 214000

**摘要** 硅基探测器具有稳定可靠、暗电流低、响应度高、价格低廉等优点,被广泛应用于光电探测等领域。针对硅基探测器在紫外波段探测能力有限的问题,设计了一款可增强硅基探测器在紫外波段探测能力的聚光结构。首先,利用 ZnCdS:Mn/ZnS 量子点的荧光特性将吸收的紫外光转化为可见光。然后,配合短波通截止滤色膜使探测器在 260~400 nm 波段的外量子效率均大于 20%,响应时间限制在 ms 量级,暗电流限制在 pA 量级。实验结果表明,使用量子点层的聚光结构能明显改善硅基探测器在紫外波段的探测能力,通过改变量子点的尺寸还可以在紫外波段实现探测范围可调的硅基探测器。

**关键词** 探测器; 外量子效率; 掺杂量子点; 短波通截止滤色膜

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1704001

## Application of ZnCdS:Mn/ZnS Quantum Dots in Silicon-Based Ultraviolet Detectors

Zhou Xiangyan<sup>1</sup>, Xiang Wenbin<sup>1</sup>, Chen Yongji<sup>1</sup>, Yuan Yufen<sup>2</sup>, Cui Yiping<sup>1</sup>, Zhang Jiayu<sup>1\*</sup><sup>1</sup>School of Electronic Science & Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China;<sup>2</sup>The Military Representative Office of the Chinese People's Liberation Army Armament Department in Wuxi, Wuxi 214000, Jiangsu, China

**Abstract** Silicon-based detector has the advantages of stability and reliability, low dark current, high response and low price. It is widely used in photoelectric detection and other fields. In view of the limited detection ability of silicon-based detector in the ultraviolet band, a concentrating structure which can enhance the detection ability of silicon-based detector in the ultraviolet band is designed in this paper. First, the absorbed ultraviolet light is transformed into visible light by using the fluorescence characteristics of ZnCdS:Mn/ZnS quantum dots. Then, combined with the short wave pass cut-off color filter film, the external quantum efficiency of the detector in the 260-400 nm band is greater than 20%, the response time is limited to the order of ms, and the dark current is limited to the order of pA. The experimental results show that the focusing structure of quantum dots layer can significantly improve the detection ability of silicon-based detector in the ultraviolet band. In addition, the silicon-based detector with adjustable detection range can be realized in the ultraviolet band by changing the size of quantum dots.

**Key words** detectors; external quantum efficiency; doped quantum dots; short wave pass cut-off color filter film

## 1 引言

紫外(UV)探测技术在卫星通信、导弹预警系统、医学成像以及环境检测等军民领域都有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>,而紫外探测器是紫外探测技术的核心技术。近年来,受益于半导体技术的进步,紫外探测技术也迎来了新的发展机遇。紫外探测器方面,基于光电倍增管的紫外检测器技术相对成熟,可以实现高增益和快速响应,但高压操作限制了该器件的应用<sup>[5-7]</sup>。相比光电

倍增管,宽禁带半导体紫外探测器具有体积小、质量轻、成本低、能耗低的特点<sup>[8]</sup>,但基于宽禁带材料的紫外探测器技术多处于分立器件研制阶段,如何将分立器件集成化、产品化还需要研究人员的不断努力<sup>[9-10]</sup>。

半导体量子点(QDs)具有的出色光电磁特性使其可以应用到显示<sup>[11-13]</sup>、照明<sup>[14-17]</sup>、太阳能电池<sup>[18-19]</sup>等多个领域。量子点最引人注目的光学特性是量子限域效应,不同于体材料的电子结构,量子点的导带和价带在能量上是离散的,当量子点的尺寸小于等于玻尔半径

收稿日期: 2021-11-20; 修回日期: 2021-12-24; 录用日期: 2021-12-27

基金项目: 江苏省科学技术厅产业前瞻与共性关键技术项目(BE2018117)

通信作者: \*101008899@seu.edu.cn

时,能量带隙随量子点尺寸的增加而减小<sup>[20]</sup>。将量子点用于器件研制,可以调控器件的响应波段。此外,量子点具有的荧光下转换特性可以将吸收的紫外光转化成可见光。

硅基 PIN 光电二极管具有性能稳定可靠、暗电流低、响应度高、价格低廉等优点,被广泛应用于光电检测等领域。集成化硅基器件的发展已较为成熟,但其在紫外波段的响应能力有限。本文使用交替离子层吸附的方法合成了掺杂量子点,提高了硅基二极管在紫外波段的探测能力。为了提高光能利用率,设计了一款聚光结构并基于该结构对紫外探测器的特征参数进行探讨。仿真实验和测试结果表明,使用聚光结构的探测器在紫外波段具有较高的外量子效率(EQE)以及较低的暗电流,器件的探测能力有明显改善。此外,结合量子点的量子限域效应,可通过改变量子点的尺寸调控硅基二极管的紫外探测波段,为紫外探测器的研制提供了新思路。

## 2 实验设置

### 2.1 量子点制备

采用连续离子层吸附的方式合成 ZnCdS: Mn/ZnS 量子点<sup>[21]</sup>,合成的掺 Mn<sup>2+</sup>量子点具有较大的斯托克斯位移,不仅能维持宿主材料发光峰窄以及量子产率高的特点,还能有效避免自吸收现象<sup>[22-23]</sup>。制备过程主要分为前驱体溶液的制备和量子点的合成。

#### 1) 前驱体溶液的制备

浓度为 0.1 mmol/mL 的 Zn(OA)<sub>2</sub> 前驱体溶液制备步骤:首先,将 ZnO、油酸(OA)和十八烯(ODE)置于 150 mL 的三口烧瓶中;然后,将混合溶液在氩气中加热至 100 °C 并均匀搅拌 30 min,缓慢升温至 310 °C 后继续搅拌;最后,在溶液澄清透明时将温度降至室温,再将溶液转移到充满氩气的玻璃瓶中。浓度为 0.1 mmol/mL 的 Cd(OA)<sub>2</sub> 前驱体溶液制备

步骤:反应材料为 CdO、OA 和 ODE,反应温度为 250 °C,其余反应过程与制备 Zn(OA)<sub>2</sub> 前驱体溶液相同。S 前驱体溶液制备步骤:将室温下硫粉、十二烷基硫醇(DDT)和 ODE 在充满氩气的玻璃瓶中混合,超声至硫粉完全溶解。

#### 2) 量子点的合成

将 ODE、硬脂酸锌(ZnSt<sub>2</sub>)和硬脂酸锰(MnSt<sub>2</sub>)混合溶液置于 150 mL 的三口烧瓶中,在充满氩气的环境中搅拌 30 min。首先,将温度升至 290 °C 注入 S 前驱体溶液并反应 10 min;然后,将温度降至 250 °C,再分两次分别注入 1 mL 和 1.6 mL 的 Zn(OA)<sub>2</sub> 前驱体溶液,每次反应 15 min;接着,将温度降至 230 °C 并注入 2.5 mL 的 Cd(OA)<sub>2</sub> 和 Zn(OA)<sub>2</sub> 混合溶液反应 15 min 后生成量子点核,注入 3 mL 的 Cd(OA)<sub>2</sub> 和 Zn(OA)<sub>2</sub> 混合溶液反应 15 min,生成 ZnCdS 壳层;最后,将温度升至 250 °C,注入 3.5 mL 的 Zn(OA)<sub>2</sub> 溶液反应 15 min,生成 ZnS 壳层,将反应溶液迅速降至室温并加入适量的丙酮和甲醇进行多次离心提纯,然后将提纯后的量子点分散于少量甲苯中。

#### 3) 测量仪器

实验用岛津公司(SHIMADZU)的 UV-3600 型紫外可见分光光度计测试吸收光谱图;用岛津公司(SHIMADZU)的 RF-5301PC 型荧光分光光度计测试荧光光谱;用 GWINSTEK 公司的 GDS-3152 型双通道数字存储示波器作为信号采集装置;透射电子显微镜(TEM)图使用 FEI 的 Tecnai G20 测量;用 Thorlabs 的 PM100D 光功率计测量光功率。

图 1 为掺杂量子点的光学性质及发光机制。图 1(a)为掺 Mn 量子点的吸收荧光光谱,插图为其 TEM 图。可以发现:量子点的第一激子吸收峰在 350 nm 左右,对于波长小于 400 nm 的紫外光均具有良好的吸收效果;当量子点的粒径在玻尔半径范围时,由于量子限域效应,能量带隙随量子点尺寸的减小逐渐变大,表现为吸收带边的蓝移,这表明量子点的吸收带

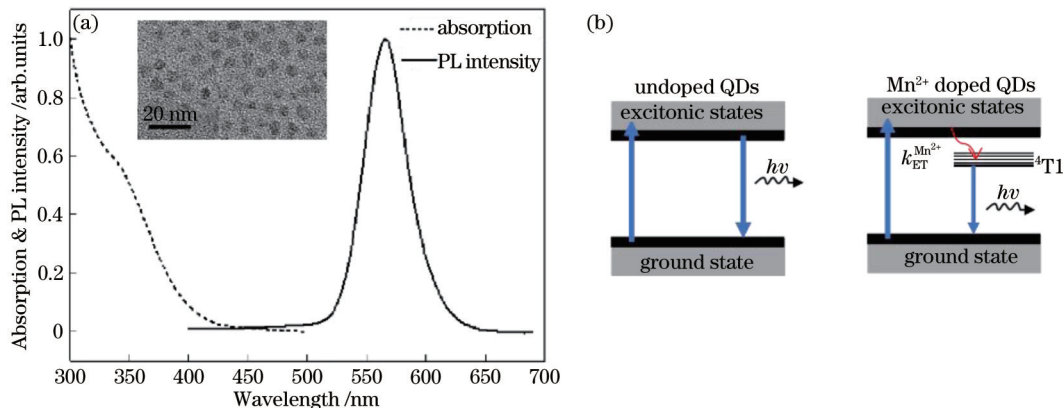


图 1 掺杂量子点的光学性质及发光机制。(a)掺 Mn 量子点的吸收荧光光谱;(b)能级跃迁示意图

Fig. 1 Optical properties and luminescence mechanism of doped quantum dots. (a) Absorption fluorescence spectra of Mn-doped quantum dots; (b) schematic diagram of energy level transition

边可以通过调整量子点的尺寸进行调节<sup>[23]</sup>。有效的能量转移( $k_{ET}^{Mn^{2+}}$ )使激子发射淬灭、掺杂离子发光,光致发光(PL)的荧光峰约位于 570 nm 处,受主体材料(如 ZnS、CdS)尺寸、形状和性质的影响较小<sup>[24]</sup>。掺 Mn 量子点主要是  $Mn^{2+}$  发光,而 Mn 掺杂离子发光本质上是内部电子跃迁引起的激发光,如图 1(b)所示。其中,光子能量  $E=h\nu$ ,  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为光的频率。 $Mn^{2+}$  3d 态是局域的、类似原子的态,其特征轨道比典型的纳米晶体尺寸小得多,因此,尺寸变化对掺杂剂中  $Mn^{2+}$  的发射没有明显影响,导致激发荧光峰在 570 nm 处几乎恒定<sup>[25]</sup>。相比未掺杂样品的发射,掺杂量子点

除了能克服自吸收外,对热和光化学干扰的敏感性相对较低<sup>[26]</sup>。综上所述,实验选择掺杂量子点作为实现荧光下转换的材料。

### 2.2 探测器的结构制备

聚光结构主要由金属框架、平凹透镜、膜层以及 PIN 二极管四个部分组成。其中,膜层由短波通截止滤色膜以及量子点膜两部分构成。短波通截止滤色膜通过离子束溅射镀制到平凹透镜的凹面,量子点膜涂覆在镀制好的短波通截止滤色膜上,具体结构如图 2 所示。实验使用的二极管为滨松公司生产的 S12915-1010R 型号 PIN 二极管。

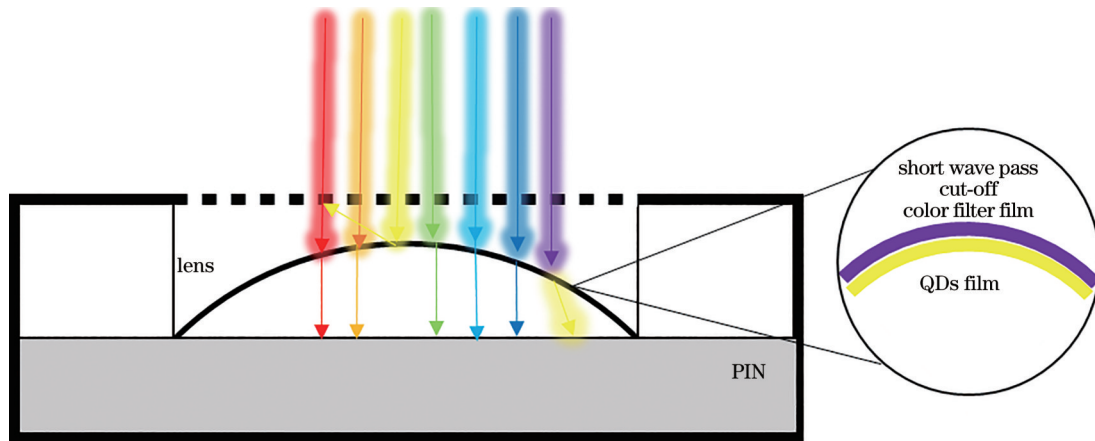


图 2 聚光结构的设计原理

Fig. 2 Design principle of the concentrating structure

为了获取在紫外波段透过率高且在可见波段反射率高的短波通截止滤色膜,使用膜系设计软件设计短波通截止滤色膜。其中, H 表示高折射率材料  $HfO_2$ , L 表示低折射率材料  $SiO_2$ , 镀制公式为 7(HL)L, 即连续镀制 7 个半周期的高低折射材料, 从而得到较为理想的短波通截止滤色膜, 如图 3 所示。其中, 虚线为膜系设计的透过率变换曲线, 实线为实际镀制膜层的测量结果。

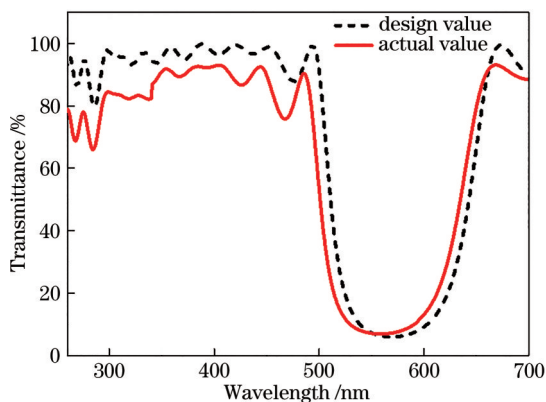


图 3 短波通截止滤色膜的设计透过率曲线以及实际透过率曲线

Fig. 3 Design and actual transmittance curves of short wave pass cut-off color filter film

### 2.3 探测器的结构仿真

硅基光电探测器在紫外波段的探测能力有限,为了提高硅基探测器在紫外波段的探测能力,在硅基探测器前添加了一层量子点层。基于量子点的荧光下转换特性可以将入射到量子点层的紫外光转换成可见光,从而使紫外光被硅基探测器探测到。但直接将量子点涂覆到硅基探测器的窗口上,不能充分利用量子点转换后的可见光。为了提高硅基探测器对于紫外光的探测能力,设计了一款聚光结构。对直接将量子点涂覆到二极管窗口上的情况以及使用聚光结构的情况进行仿真,结果如图 4 所示。两次仿真实验除了结构不同外,其余条件均相同。具体参数:透镜为平凹透镜,直径为 10 mm,凹透镜的半径为 5.73 mm,中心厚度为 1.5 mm,边缘厚度为 4.43 mm(仿真透镜的参数设置参照实际透镜参数)。使用点光源模拟量子点,量子点的数量为 1000,光线追踪条数为  $10^{11}$ ,预览光线为 1000,在外围设置一个无线远场接收器,以得到光线强度随角度分布的剖切图。可以发现,直接将量子点涂覆到二极管窗口上和使用聚光结构收集的总功率分别为 49.92% 和 93.18%。原因是:不加聚光结构时的光分布向每个方向发射的概率是相等的,而探测器的感光面是一个平面,必定有一半的光接收不到;加了聚光

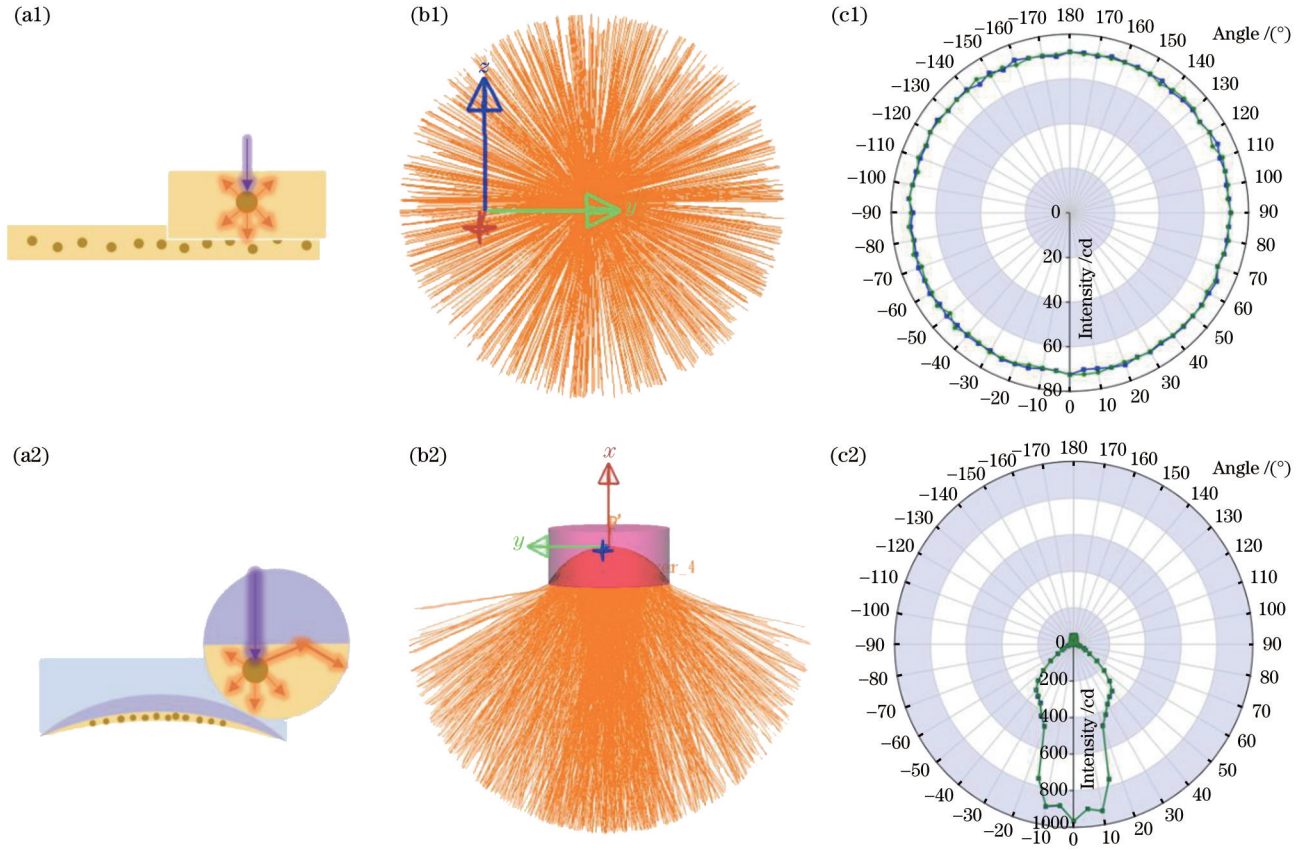


图 4 不同结构的仿真结果。(a)示意图;(b)光迹追踪图;(c)剖切图

Fig. 4 Simulation results of different structures. (a) Schematic diagram; (b) ray tracing diagram; (c) cutaway diagram

结构后光向感光面的方向集中,大幅度提升了光的收集率,进一步提高了探测器在紫外波段的探测灵敏度。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 探测器的外量子效率

响应度是衡量光电探测器将入射光信号转换成电信号的参数,响应度越高,表明光电探测器将相同入射光转换成电信号的能力越强,探测性能越好。响应度和外量子效率有一定的转换关系,可通过测量的探测器响应度计算出探测器的外量子效率。响应度  $R$  与外

量子效率  $\eta_{EQE}$ <sup>[27]</sup>可分别表示为

$$R = \frac{I}{P} = \frac{e\lambda}{hc} \eta_{EQE}, \quad (1)$$

$$\eta_{EQE} = \frac{hc}{e\lambda} R, \quad (2)$$

式中: $I$ 为光电流; $\lambda$ 为入射光的波长; $P$ 为入射光的功率; $h$ 、 $e$ 和 $c$ 分别为普朗克常数、电子电量和光速。

在零偏情况下分别测量出原始探测器和引入聚光结构后探测器的响应度及相应的外量子效率,结果如图 5 所示。可以发现,在 260~400 nm 紫外波段

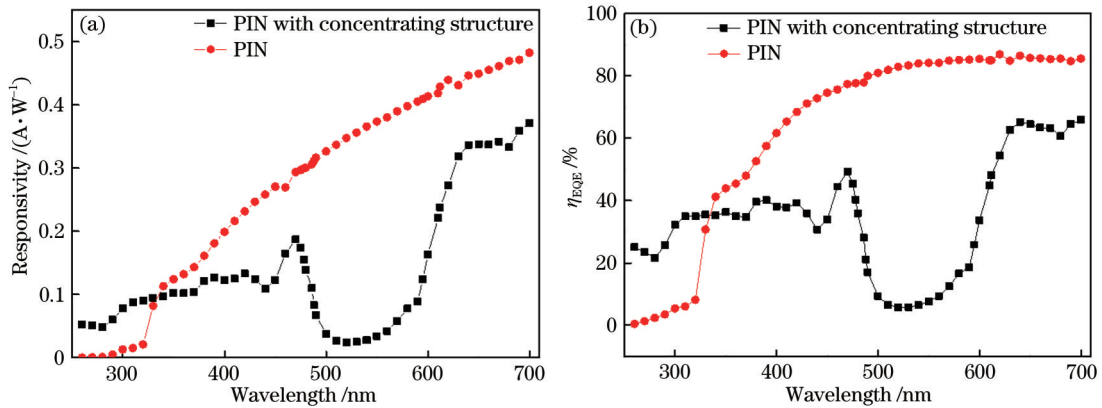


图 5 PIN 的光电转换能力。(a)响应度;(b)外量子效率

Fig. 5 Photoelectric conversion capability of PIN. (a) Responsivity; (b) external quantum efficiency

两个探测器的外量子效率均大于 20%，且在 260~320 nm 波段内，引入聚光结构的探测器外量子效率约为原始探测器的外量子效率的 5 倍。原因是原始探测器受制于器件本身硅基材料的影响，小于 320 nm 的紫外光难以使器件产生光生载流子，对于引入聚光结构的探测器，紫外光到达量子点膜层时被转换成 570 nm 左右的黄光，由于短波通截止滤色膜的作用，大部分

黄光被反射到二极管的感光面上，而原有二极管在 570 nm 处有较高的外量子效率。

### 3.2 电学参数

除了外量子效率外，实验还测量了探测器的响应时间、暗电流以及噪声等效功率<sup>[27]</sup>，测量结果如表 1 所示。其中，PIN 的参数由滨松官网提供， $U$  为电压， $X_{RL}$  为电阻， $\lambda$  为光的波长。

表 1 PIN 原有参数以及添加聚光结构后的参数对比

Table 1 Comparison of the original PIN parameters and the parameters after adding the concentrating structure

Parameter	Response time $\tau$ /ms	Dark current $I_d$ /pA	NEP /( $W \cdot Hz^{-1/2}$ )
Test conditions	$U=0 V, X_{RL}=1 k\Omega$	$U=10 mV$	$U=0 V, \lambda=320 nm$
PIN	0.033	200	$85.2 \times 10^{-15}$
PIN with concentrating structure	0.924	200	$19.9 \times 10^{-15}$

用脉冲光照射探测器时，产生电信号达到稳定值需要一定时间，通常用响应时间  $\tau$  表示信号产生和消失的这种滞后性。响应时间可表示为

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{HC}}, \quad (3)$$

式中， $f_{HC}$  为探测器的 3 dB 带宽，指幅值等于  $\sqrt{2}/2$  最大值对应的频带宽度。响应时间即电压上升到最大电压的 0.63 倍或从最大电压降低到最大电压 0.37 倍时所用的时间，可通过示波器上的波形图计算。

器件的响应时间约为 0.924 ms。PIN 探测器本身的响应时间在  $\mu s$  量级，对于引入聚光结构的二极管，响应时间是由 PIN 本身的响应时间以及光从聚光结构穿过的时间两部分构成。入射光入射到聚光结构后，需要经过量子点层。对于 Mn 掺杂的量子点，主体材料中激发产生的激子空穴和电子快速弛豫到  $Mn^{2+}$  的原子轨道上，将处于基态的  $Mn^{2+}$  激发到更高的能态上。高能态上的  $Mn^{2+}$  弛豫到  ${}^4T_1$  组态上，最终以辐射衰变的方式回到  ${}^6A_1$  组态并发射一个光子， $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1$  到  ${}^6A_1$  的跃迁是禁阻的，因此，掺杂量子点的寿命在 ms 量级<sup>[28-29]</sup>，掺杂量子点的长寿命最终使器件的响应时间达到 ms 量级。

暗电流  $I_d$  表示在反向偏置且无光照的情况下，器件的泄漏电流是系统的主要噪声来源。实验设计的聚光结构是在原有 PIN 硅基二极管外部加了一层结构，不涉及 PIN 内部材料与结构的改变，因此暗电流无变化。噪声等效功率 (NEP) 是一个标志探测器探测能力的性能指标，不仅取决于灵敏度，还取决于探测器自身的噪声水平。灵敏度越高、噪声水平越低，NEP 越小，其探测能力越强。NEP 可表示为

$$X_{NEP} = \frac{\sqrt{i_{dn}^2}}{R} = \frac{\sqrt{2eI_d\Delta f}}{R}, \quad (4)$$

式中： $i_{dn}^2$  为暗电流对散粒噪声的贡献； $I_d$  为暗电流； $\Delta f$  为频带宽度，通常将测试带宽归一化，即  $\Delta f = 1 Hz$ 。噪声等效功率与噪声电流均方根成正比，与响应度成

反比，噪声电流均方根与暗电流一样是器件本身的参数，由于 260~320 nm 波段内的响应度有一定提高，因此引入聚光结构后的探测器 NEP 在 260~320 nm 波段优于原始探测器。

## 4 结 论

基于量子点材料的荧光下转换特性设计了一款聚光结构，用于提高硅基光电探测器在紫外波段的光电转换能力。结果表明，采用聚光结构的探测器在 260~320 nm 波段的外量子效率约为原始探测的 5 倍，且对该波段的弱信号探测能力有明显提升。基于掺杂量子点的硅基探测器在零偏情况下，对 260~400 nm 波段的外量子响应度均在 20% 以上，暗电流在 pA 量级 ( $V=10 mV$ )，响应时间在 ms 量级 ( $V=0 V$ )，噪声等效功率较低，在保留一定可见光波段探测能力的同时，拓展了紫外波段的探测灵敏度。此外，还可以通过改变量子点的尺寸调节硅基探测器在紫外波段的探测范围，为紫外探测器的研制提供了新思路。

## 参 考 文 献

- [1] Kan H, Zheng W, Lin R C, et al. Ultrafast photovoltaic-type deep ultraviolet photodetectors using hybrid zero-/two-dimensional heterojunctions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(8): 8412-8418.
- [2] Park S, An S, Mun Y, et al. UV-enhanced  $NO_2$  gas sensing properties of  $SnO_2$ -core/ $ZnO$ -shell nanowires at room temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4285-4292.
- [3] 王江, 罗林保. 基于氧化镱日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(11): 1100001.  
Wang J, Luo L B. Advances in  $Ga_2O_3$ -based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(11): 1100001.
- [4] Gedamu D, Paulowicz I, Kaps S, et al. Rapid fabrication technique for interpenetrated  $ZnO$  nanotetrapod networks for fast UV sensors[J]. Advanced Materials, 2014, 26(10): 1541-1550.

- [5] Zou Y N, Zhang Y, Hu Y M, et al. Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: a review [J]. *Sensors*, 2018, 18(7): 2072.
- [6] Lincke R, Wilkerson T D. New detector for the vacuum ultraviolet[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1962, 33(9): 911-913.
- [7] Renker D, Lorenz E. Advances in solid state photon detectors[J]. *Journal of Instrumentation*, 2009, 4(4): P04004.
- [8] Xu J J, Zheng W, Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(29): 8753-8770.
- [9] Chen X, Ren F, Gu S, et al. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Photonics Research*, 2019(4): 381-415
- [10] Kumar S, Singh R. Nanofunctional gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2013, 7(10): 781-792.
- [11] Kim T H, Cho K S, Lee E K, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(3): 176-182.
- [12] Jang E, Jun S, Jang H, et al. White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28): 3076-3080.
- [13] Zhang F, Zhong H Z, Chen C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$ ) quantum dots: potential alternatives for display technology[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [14] Song W S, Yang H. Efficient white-light-emitting diodes fabricated from highly fluorescent copper indium sulfide core/shell quantum dots[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(10): 1961-1967.
- [15] Wang X B, Yan X S, Li W W, et al. Doped quantum dots for white-light-emitting diodes without reabsorption of multiphase phosphors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(20): 2742-2747.
- [16] 项国洪, 贾思琪, 李德鹏, 等. 胶体量子点垂直腔面发射激光器的设计与仿真[J]. *中国激光*, 2021, 48(19): 1901005.  
Xiang G H, Jia S Q, Li D P, et al. Design and simulation of a colloidal quantum dot vertical-cavity surface-emitting laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(19): 1901005.
- [17] 胡雅萌, 张豆豆, 张建华, 等. CdSe/ZnS 量子点白光器件的热稳定性[J]. *光学学报*, 2020, 40(8): 0823002.  
Hu Y M, Zhang D D, Zhang J H, et al. Thermal stability of CdSe/ZnS quantum dot white light device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(8): 0823002.
- [18] Etgar L. Semiconductor nanocrystals as light harvesters in solar cells[J]. *Materials*, 2013, 6(2): 445-459.
- [19] Chen G Y, Seo J, Yang C H, et al. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(21): 8304-8338.
- [20] Wheeler D A, Zhang J Z. Exciton dynamics in semiconductor nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2878-2896.
- [21] Pu C D, Ma J L, Qin H Y, et al. Doped semiconductor-nanocrystal emitters with optimal photoluminescence decay dynamics in microsecond to millisecond range: synthesis and applications[J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(1): 32-39.
- [22] Yuan Y F, Han Y X, Huang B, et al. Single-channel UV/vis dual-band detection with ZnCdS: Mn/ZnS core/shell quantum dots[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(7): 075501.
- [23] Pradhan N, Sarma D D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(21): 2818-2826.
- [24] Pradhan N, Peng X G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(11): 3339-3347.
- [25] Nag A, Cherian R, Mahadevan P. Size-dependent tuning of  $\text{Mn}^{2+}$  demission in  $\text{Mn}^{2+}$ -doped CdS nanocrystals: bulk vs surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(43): 18323-18329.
- [26] Nag A, Sapra S, Nagamani C, et al. Size-dependent tuning of  $\text{Mn}^{2+}$  demission in  $\text{Mn}^{2+}$ -doped CdS nanocrystals: bulk vs surface [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(13): 3252-3259.
- [27] 江文杰, 施建华, 谢文科, 等. 光电技术[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2014.  
Jiang W J, Shi J H, Xie W K, et al. Photoelectric technology[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2014.
- [28] Pu C D, Qin H Y, Gao Y, et al. Synthetic control of exciton behavior in colloidal quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3302-3311.
- [29] Beaulac R, Archer P I, Gamelin D R. Luminescence in colloidal  $\text{Mn}^{2+}$ -doped semiconductor nanocrystals[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(7): 1582-1589.