

文章编号: 1000-7032(2021)09-1331-14

# CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展

林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 黄 烽, 陈大钦\*

(福建师范大学 物理与能源学院, 福建 福州 350000)

**摘要:** 近年来,全无机 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 钙钛矿量子点在光电领域取得了极大的进展,但在外界环境刺激下(如光、热以及潮湿空气)会变质分解失效,限制了它们的实际应用。通过将钙钛矿量子点原位生长在玻璃基质中,利用无机玻璃致密的网络结构实现对量子点的无缝包覆,将量子点与外界环境隔绝,从而可以有效地解决量子点的稳定性问题,使其在固态照明、背光显示与防伪等领域具有更加广阔的应用前景。本文综述了全无机 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点玻璃的制备方法及其优异的特性,对近年来在各应用领域的进展进行了概述,以期在全无机 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点荧光玻璃的发展应用提供思路和参考。

**关键词:** 钙钛矿量子点; 玻璃; 原位生长; 稳定性; 照明与显示

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210183

## Research Progresses in Preparation and Applications of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Perovskite Quantum Dots-embedded Glass

LIN Ji-dong, WANG Zhi-bing, ZHANG Rui-dan, HUANG Feng, CHEN Da-qin\*

(College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350000, China)

\* Corresponding Author, E-mail: dqchen@fjnu.edu.cn

**Abstract:** In recent years, all-inorganic CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots have made great progresses in the optoelectronic field, but their practical applications are limited by deterioration and decomposition failure under the stimulation of external environment (such as light, heat and humid air). Through *in situ* growth of perovskite quantum dots inside the glass matrix, the quantum dots are seamlessly coated by the dense network structure of inorganic glass, and the quantum dots are isolated from the external environment. As a consequence, the stability of quantum dots can be effectively solved, which make them have a broader application prospect in the fields of solid-state lighting, liquid crystal display, anti-counterfeiting and so on. The preparation methods and excellent properties of all-inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite quantum dots-embedded glass are described, and the progresses in various application fields in recent years are summarized. This review could provide ideas and references for the development and application of all-inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite quantum dots fluorescent glass.

**Key words:** perovskite quantum dot; glass; *in-situ* nucleation/growth; stability; lighting and display

收稿日期: 2021-05-08; 修订日期: 2021-05-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51972060)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51972060)

## 1 引 言

钙钛矿量子点由于其优异的光电性能引起了研究人员的广泛关注, Kovalenk 等 2015 年制备的  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿量子点更是其中的研究热点<sup>[1]</sup>。全无机  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿量子点具有可见光区域颜色全谱可调、高量子效率 (PLQY 可达到 90% 以上)、超窄半峰宽 (FWHM, 低至 12 nm) 和超高的发光色纯度等优点, 在照明与显示、太阳电池、激光等领域展现出极具潜力的应用前景<sup>[2-7]</sup>。但要真正实现商业化应用仍面临许多亟待解决的科学问题, 其中钙钛矿量子点的长期稳定性是限制其应用的关键瓶颈之一。 $\text{CsPbX}_3$  是一类离子晶体, 暴露在外界环境 (如光、热以及潮湿空气) 中会变质分解失效, 尤其当碰到水等极性溶剂时会迅速被破坏, 导致荧光猝灭<sup>[8]</sup>。为了解决这一科学难题, 国内外许多科学家通过表面改性和包覆等策略进行系列探索, 取得了积极的进展<sup>[9-18]</sup>。但值得注意的是, 由于这些表面保护和包覆层并不是完全密实结构, 因此无法有效地将量子点与外界环境隔绝, 仍需寻找新方法从本质上改善其稳定性。

通过高温熔融形成的无机氧化物玻璃具有更为密实、稳固的结构, 如果能实现  $\text{CsPbX}_3$  量子点嵌入玻璃基体中, 将有望彻底解决钙钛矿量子点稳定性瓶颈问题。事实上,  $\text{Zn}/\text{Cd}/\text{Pb}$  基硫化物量子点掺杂的玻璃作为一类透明体材料早已被成功开发出来<sup>[19-21]</sup>, 这表明用无机玻璃来包覆量子点完全具备可行性。2016 年, Wang 等通过传统的熔融淬火和后续热处理首次在磷酸盐玻璃中成功析出了  $\text{CsPbBr}_3$  量子点, 这也开启了全无机  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿量子点玻璃的新篇章<sup>[22]</sup>。到目前为止, 通过传统的熔融淬火和随后的热处理方法, 已经实现全卤化物钙钛矿量子点在玻璃中原位生长<sup>[23-24]</sup>, 其光学性能也得到了广泛的研究。利用量子点玻璃的稳定性, 探究了量子点玻璃 (QDs@glass) 在固态照明、背光显示、防伪等领域的应用。2021 年, Chen 等通过绿、红量子点玻璃粉末与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 共混成膜的方法, 首次实现量子点玻璃应用到背光显示转光膜中, 并组装出具有宽色域和高色彩还原度的 6 寸原型显示器件, 其色域达到商用液晶显示器 (LCD) 的 152% 和美国国家电视系统委员会 (NTSC) 的 103%。

并且, 复合膜在 90 °C 的水中沸腾 24 h, 经过 7 d 的紫外光照射, 发光强度没有明显的损失<sup>[25]</sup>, 这也打开了量子点玻璃应用于背光显示的闸门。

近年来, 对于全无机  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿量子点的研究不断, 虽然关于钙钛矿量子点的综述有很多, 但关于全无机  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿量子点玻璃的综述较少<sup>[26]</sup>。基于此, 我们简要评述了全无机  $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃的制备方法, 系统介绍了  $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃的光学性质、稳定性及其应用研究进展。

## 2 全无机 $\text{CsPbX}_3$ 量子点玻璃的制备方法

全无机  $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃的制备方法分为前驱体玻璃的制备与玻璃原位晶化。其中前驱体玻璃的制备一般采用熔融急冷法: 按合适化学配比对钙钛矿前驱组元、成核剂与玻璃组分进行称量, 混合研磨均匀后置于氧化铝或铂金坩埚中, 放入电阻炉中熔融, 然后将熔体倒入铜模急冷, 此时熔体处于亚稳态, 从而获得前驱体玻璃。由于玻璃态物质总有低能量状态向晶体转变的趋势, 因此可以通过降低量子点-玻璃系统中的总能量, 使量子点玻璃由先前的亚稳态到接近相对稳定的状态, 从而实现量子点在玻璃中析出。

当前实现量子点在玻璃中原位成核/生长的方法主要有三种 (如图 1 所示), 分别为热处理<sup>[23-25, 27-32]</sup>、飞秒激光辐照结合热处理<sup>[33-34]</sup>、自发生长 (自析晶)<sup>[35]</sup>。第一种热处理方法就是通过退火来消除前驱玻璃中的内应力, 从而实现玻璃原位晶化, 而对于玻璃原位晶化温度的选择、玻璃晶化条件的设定以差热分析曲线、结合晶化动力学计算结果为依据。选择在晶化峰的不同位置对应的温度进行一定时间的热处理, 以实现  $\text{CsPbX}_3$  量子点在玻璃基体中均匀析出。通过选择合适的退火温度和退火时间, 可以在玻璃中获得所需尺寸的  $\text{CsPbX}_3$  量子点。温度越高或持续时间越长, 量子点的尺寸越大。第二种方法是将被切割、抛光后的前驱体玻璃用飞秒激光照射, 依赖于与短脉冲激光相互作用的非线性多光子吸收, 焦点区域温度迅速升高形成原子团簇; 然后在低于玻璃基体中量子点结晶温度下进行热处理, 实现量子点玻璃局部晶化。最后一种自然生长就是将各组分的混合原料在稍低于目标晶体成分均匀熔融温

度下进行熔融,这时候得到的熔体是由液相和晶相组成,由液相和晶相组成的熔体状态通常是根  
据平衡相图来确定的;然后将熔体倒入铜模中淬  
火至室温,形成由目标晶体组成的复合材料。目  
前,使用最多的还是第一种热处理方法,因为这  
种制备技术最成熟,并且操作简单,可以进行批  
量处理,且制备的样品量子效率高。第二种方  
法可以实现局部晶化,且由于飞秒激光的能量  
非常高,一些传统热处理制备方法无法析晶的  
前驱体玻璃通

过飞秒激光辐照结合热处理的方法可以成功  
地析出纳米晶;但该方法需要昂贵的飞秒脉  
冲激光器,且操作难度高。最后一种自然生  
长的方法适用于合成具有高熔化温度的理想  
晶体的玻璃复合材料,其中由液相和晶相组  
成的熔体状态通常是根  
据平衡相图来确定的,因此,比通常的玻璃  
结晶方法更容易设计或控制复合材料,但制  
备出的样品表面粗糙且透光度不如前者好,  
且光学性能也有待提高。

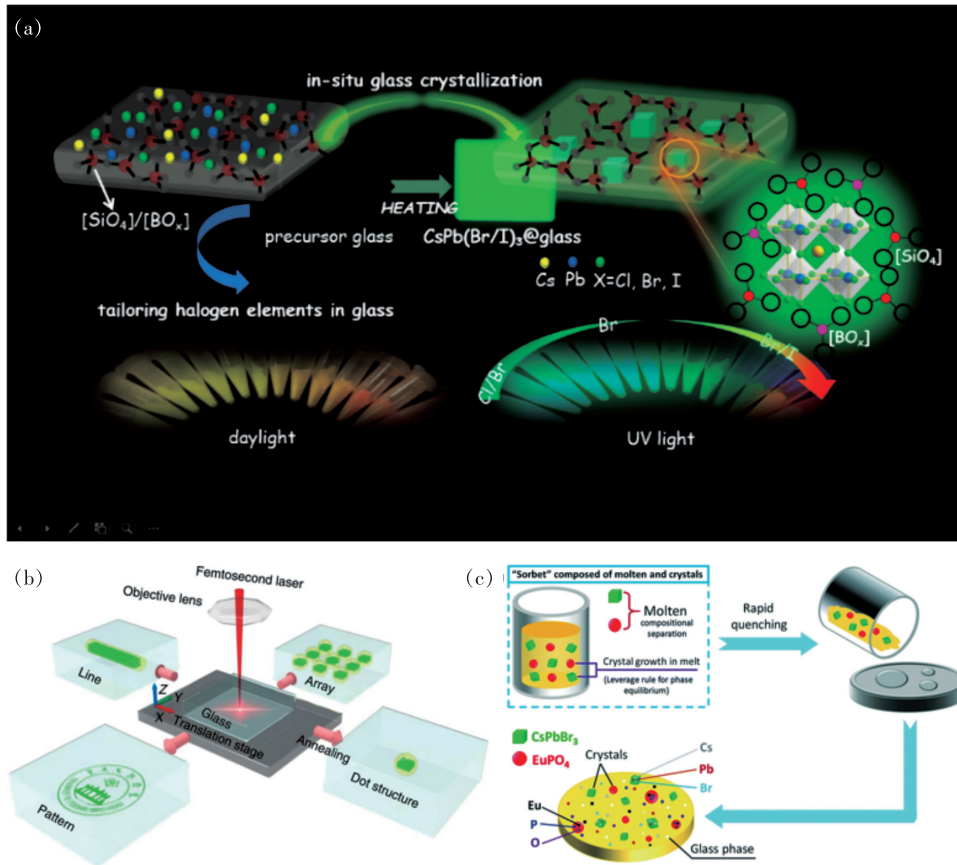


图 1 量子点在玻璃中原位成核/生长的 3 种方法。(a) 热处理<sup>[31]</sup>; (b) 飞秒激光辐照结合热处理<sup>[33]</sup>; (c) 自发生长<sup>[35]</sup>。  
Fig. 1 Three methods of *in-situ* nucleation/growth of quantum dots in glass. (a) Heat treatment<sup>[31]</sup>. (b) Femtosecond laser irradiation combined with heat treatment<sup>[33]</sup>. (c) Frozen sorbet<sup>[35]</sup>.

### 3 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃的光学性能、稳定性及其应用

自 2016 年报道了 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点玻璃以来,由于全无机卤素钙钛矿量子点玻璃具有高量子效率、色纯度高、短光子寿命、光谱可调等优异的光学性能,被认为是传统的稀土掺杂荧光粉和含 Cd 量子点的理想替代材料<sup>[36-37]</sup>,可将其用于固态照明、背光显示、防伪等领域。但要想实现真正的实际应用,

量子点的稳定性是不可避免的一环。稳定性问题可以归结为两个方面:(1)水、热和光照射下的不稳定性<sup>[38-43]</sup>; (2)不同量子点间的阴离子交换和相分离<sup>[44-45]</sup>。但在实际应用中,不可避免地要接触到周围的环境,包括水分、热量和光照射<sup>[46]</sup>,这对量子点的稳定性提出了重大挑战,而这时玻璃的保护作用就变得至关重要。

#### 3.1 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃在 LED 上的应用

如图 2 所示,由于玻璃致密网络结构的有效

保护,将量子点与外界环境有效隔绝,量子点的光/热稳定性和耐水性都得到了显著提高。经过紫外光照射、水浸泡或三个循环的加热/冷却稳定性测试,量子点玻璃残余发光性能都远远优于胶体量子点。而且 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃表现出了明亮的绿光,CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃的最高 PLQY 达到 72%。基于卤化物钙钛矿量子点玻璃优异的发光性能和稳定性,其非常适合作为光源和光子器件。

Chen 等通过将 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃粉末与 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉用 A/B 胶混合,作为转光层,获得了显色指数高达 93、色温约为 5 600 K、流明效率为 60 lm/W 的白光 LED。通过调控玻璃粉末与荧光粉的比例,可以实现色温 2 400 ~ 6 600 K、显色指数 80 ~ 93 的调控。基于 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点在玻璃中的随机分布特性,以其为增益介质观察到量子点的随机上转换激光发射,其激光阈值为 200 uJ/cm<sup>2</sup>,单模线宽低至 1 nm 以下<sup>[47]</sup>。

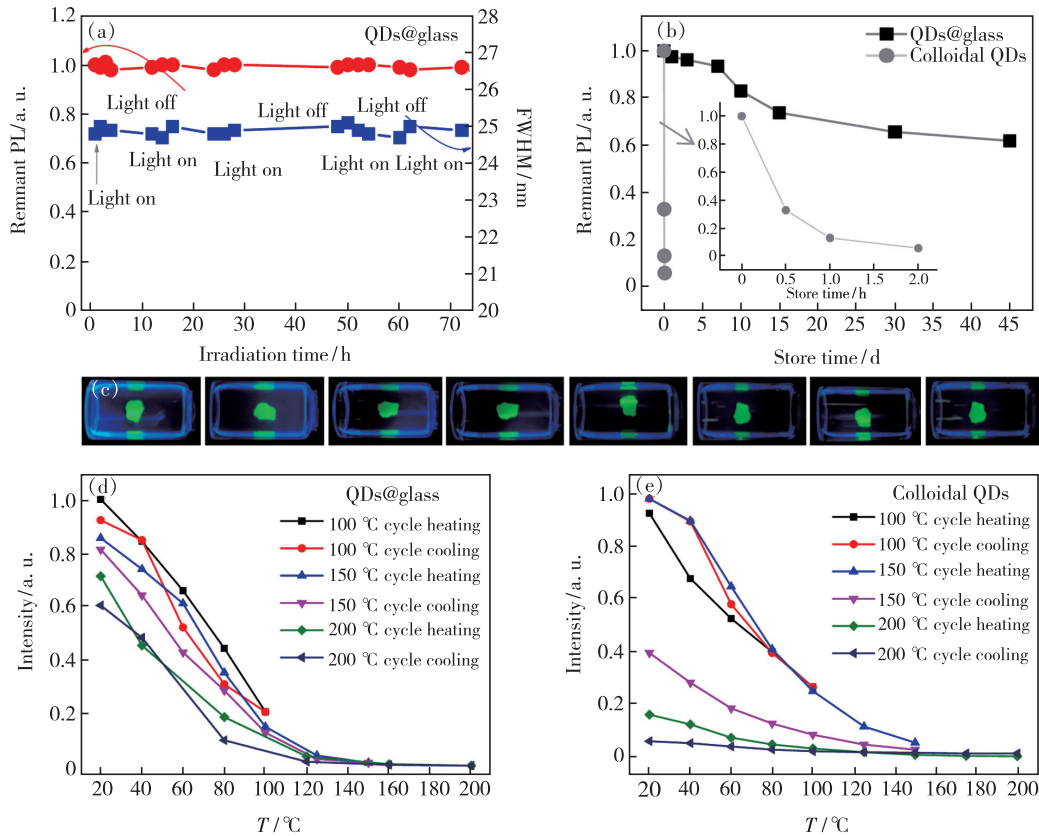


图 2 (a) CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃光稳定性测试; (b) 量子点玻璃与胶体量子点抗湿性; (c) 量子点玻璃长时间 (30 d) 浸泡在水中的实物发光图; (d) ~ (e) 量子点玻璃与胶体量子点热稳定性测试<sup>[47]</sup>。

Fig. 2 (a) Photostability test of CsPbBr<sub>3</sub> QDs@ glass. (b) Water resistance test by directly immersing QDs@ glass and colloidal quantum dots in aqueous solution. (c) Luminescent photographs of QDs@ glass in water immersed for a long time (30 d). (d) - (e) Thermal stability test of QDs@ glass and colloidal quantum dots<sup>[47]</sup>。

此外,Xiang 等也提出了自己的观点。通过将蓝色 InGaN 芯片与所制备的绿色发光 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃和红色 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (CASNE) 荧光粉相结合,制备了白光发光二极管(如图 3 所示),在 20 mA 的电流强度下流明效率达到 50.5 lm/W,显色指数 83.4,色温为 3 674 K<sup>[48]</sup>。另外,他们还尝试了另外一种方法,通过传统的熔融急冷法与热处理制备了 Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共掺的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃。Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共掺

的量子点玻璃具有强烈的绿光 (Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 跃迁发光与 CsPbBr<sub>3</sub> 的发光) 和红光 (Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 跃迁发光发射), Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共掺材料由于偶极-偶极相互作用从 Tb<sup>3+</sup> 向 Eu<sup>3+</sup> 的有效能量传递,显示出从绿色到红色的强多色发光。将 Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共掺量子点玻璃与蓝光芯片结合,制备出了发光效率为 63.21 lm/W、显色指数为 85.7、色温为 4 945 K 的白光发光二极管<sup>[49]</sup>。



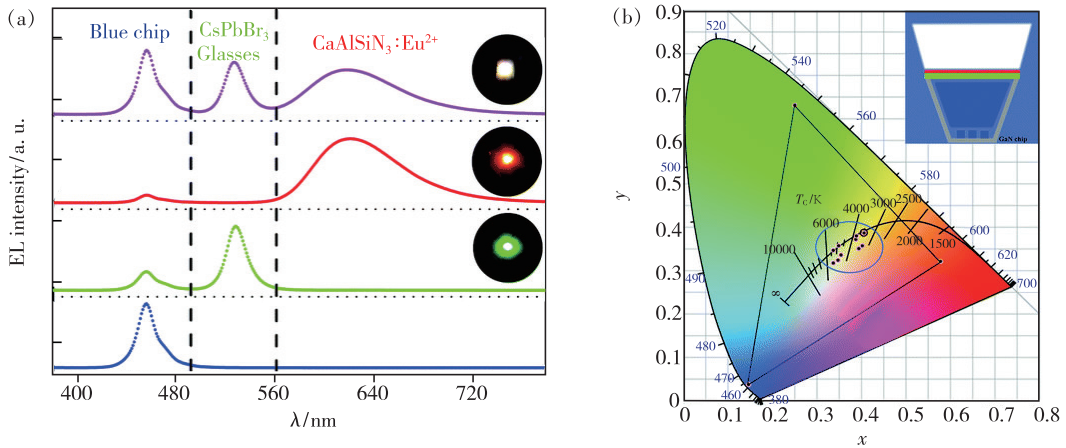


图 3 (a)蓝光芯片、绿光 LED、红光 LED 和 WLED 的电致发光光谱,插图:工作 LED 的相应照片;(b)具有不同比例绿色 CsPbBr<sub>3</sub> QDs@ glass 和红色 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉的 LED 器件的 CIE 颜色坐标,插图:WLED 示意图<sup>[48]</sup>。

Fig. 3 (a) EL spectra of a blue chip, a green-LED, a red-LED and a WLED. Insets: the corresponding photographs of the working LEDs. (b) CIE color coordinates of the LED device with different ratios of the green CsPbBr<sub>3</sub> QD glass to the red CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor. Inset: schematic diagram of the WLED<sup>[48]</sup>.

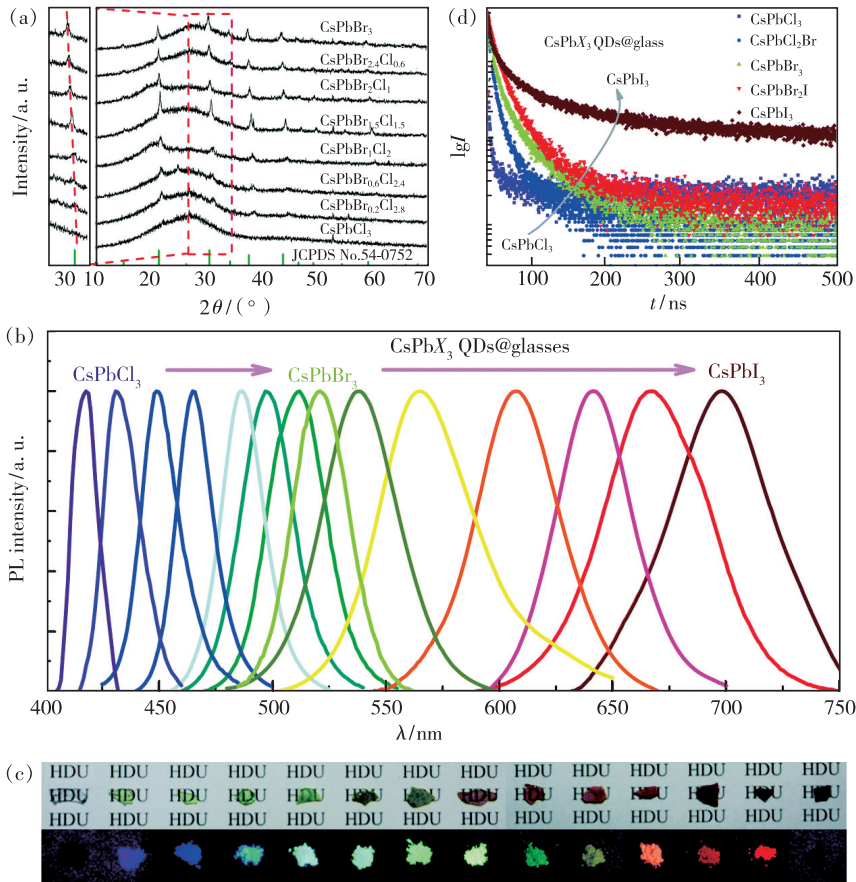


图 4 (a)CsPbCl<sub>m</sub>Br<sub>3-m</sub> (m = 0 ~ 3) 量子点玻璃的 XRD 图谱;(b)345 nm 激发下 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Cl/Br, Br, Br/I, I) QDs@玻璃的 PL 光谱;(c)CsPbX<sub>3</sub> QD@玻璃板在日光(上)和相对应的粉末在 365 nm 紫外灯(下)照射下的照片;(d)CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Cl/Br, Br, Br/I, I) QDs@玻璃在 375 nm 激发下的时间分辨衰减曲线<sup>[23]</sup>。

Fig. 4 (a) XRD spectra of CsPbCl<sub>m</sub>Br<sub>3-m</sub> (m = 0 - 3) QDs@glass samples. (b) Representative PL spectra of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Cl/Br, Br, Br/I, I) QDs@glass excited by 345 nm. (c) Photographs of CsPbX<sub>3</sub> QDs@glass plates under daylight (up) and the corresponding powders under irradiation of a 365 nm UV lamp (down). (d) Time-resolved decay curves of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Cl/Br, Br, Br/I, I) QDs@glass samples under excitation of a 375 nm picosecond laser<sup>[23]</sup>.

为了提升白光 LED 的性能,研究人员通过调节量子点的带隙宽度实现了所需波长的光致发光。 $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃的禁带宽度可以通过改变玻璃中的卤化物元素来调节。如图 4 所示,通过改变卤素元素的量比,实现了全系的  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿量子点在玻璃基体中析出,通过调节卤素  $\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$  的种类和比例,实现了 400 ~ 750 nm 全可见光波段的多色发光可调<sup>[23]</sup>。衰减寿命随  $\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$  的变化而逐渐延长,这也与胶体量子点一致。基于多色发光可调的特点,Liu 等报道了将  $\text{CsPbBr}_3$  与  $\text{CsPbBrI}_2$  量子点玻璃的玻璃片作为转光层,实现发光效率为 50 ~ 60 lm/W、外量子效率为 20% ~ 25% 的白光。以  $\text{CsPbBr}_3$  量子点玻璃的玻璃片为光转换器获得了发光效率为 118 lm/W、外量子效率为 28.14% 的绿色发光器件,其中  $\text{CsPbBr}_3$  量子点玻璃的量子产率高达 80%, $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  和  $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$  量子点玻璃产率为 20% 左右<sup>[50]</sup>。由于无机玻璃的保护,不同量子点混合不会产生阴离子交换和相分离。Chen 等通过将  $\text{CsPbBrCl}_2$ 、 $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{CsPbBr}_{0.5}\text{I}_{2.5}$  用 A/B 胶混合作为三基色转光层,耦合在 InGaN 紫外芯片上,制成具有超宽色域、光色可调的白光 LED 器件,其色域覆盖了约 125% 的国家电视系统委员会 (NTSC) 电视颜色标准。这些结果表明  $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃在宽色域液晶显示器 (LCD) 中具有广阔的应用前景<sup>[23]</sup>。

### 3.2 $\text{CsPbX}_3$ 量子点玻璃在背光显示中的应用

显示技术在我们日常生活中无处不在,小到生活中常用的智能手机、平板电脑等显示设备,大到家庭电视、投影仪、广告屏等。目前,主流的显示技术有三种,分别为液晶显示 (LCD) 背光技术、主动发光的有机发光二极管 (OLED) 显示技术和微型发光二极管 (Micro-LED) 显示技术。在过去几年里,OLED 显示器因其出色的暗态效果、高对比度、高亮度、超薄且柔性等优点,在电视和智能手机中与 LCD 展开了激烈的竞争,但 OLED 显示器仍然存在一些关键问题需要改进,如烧毁、寿命等问题。相比而言,Mini-LED 在对比度、寿命、视角、亮度等多个性能指标方面均表现更佳,在高端显示领域展现出了巨大的潜力,但因为其制备工艺不成熟,所需的成本十分高昂,还存在相邻像素之间比较严重的颜色串扰现象与稳定性较差的问题,所以 Micro-LED 还处于研究阶段,还需进一

步的改进优化。而液晶显示器相对于 OLED 与 Micro-LED 显示器,亮度与对比度相对较低且厚度偏厚。但随着技术的升级,Mini-LED 的出现使得液晶显示器的亮度与对比度得到了巨大的提升且厚度也变薄很多。最主要的是液晶显示背光技术最为成熟,制备成本低且稳定性好,是目前最具有性价比的显示器,占据了显示市场的大部分份额,相信未来也会是大屏显示和中低端市场的主流。

液晶显示器通常采用蓝光 LED 结合发光材料 (荧光粉/量子点) 作为背光源。其他部件 (偏振滤光器、薄膜晶体管、液晶和滤色器) 分别用于光和信号的精确控制,包括偏振、像素、光透射、光选择,这些部分也是必不可少的。在这些部件中,发光部分 (即发光材料) 决定显示设备的性能,因此必须具有高发光效率、高颜色纯度和良好的稳定性才能满足应用需求<sup>[51]</sup>。目前最常见的背光源是蓝光 LED 结合 YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  荧光粉组成。然而,这种荧光粉的宽发射 (120 nm 左右) 提供的色域很差,仅为 72% 的 NTSC,已经无法满足宽色域显示的要求。而量子点具有窄发射宽度、高色纯度和可调谐的发射,被视为下一代背光显示最有潜力的材料之一。

实际上,量子点玻璃单从稳定性而言,已经足以满足应用需求。主要的缺陷在于量子点玻璃本身的发光量子效率不高,即便十分稳定,但还达不到工业应用的要求。研究发现,这是由于紧密的玻璃网络结构阻碍了铯、铅、卤素元素的扩散和聚集,进一步使钙钛矿量子点晶体的成核与长大变得十分困难,也使得制备出的钙钛矿量子点玻璃的量子产率普遍偏低。基于此,Chen 等在铈硼硅玻璃中的引入氟离子可打破玻璃网络结构 (形成大量的非桥氧键,如图 5),促进全系量子点原位析晶且可显著增加析晶浓度。其中, $\text{CsPbBr}_3$  的量子产率高达 80%, $\text{CsPb}(\text{BrI})_3$  的量子产率达到 60%, $\text{CsPbI}_3$  的量子产率高达 50%<sup>[24]</sup>。该研究组在后续工作中通过优化玻璃中的卤素种类与含量,实现了量子点绿光发射波长 (506 ~ 532 nm) 精准调控,以满足更宽色域的显示需求<sup>[31]</sup>。虽然  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 量子点玻璃的产率已经得到了极大的提升,但还无法满足商业应用需求。通过进一步工作研究发现, $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{Br}/\text{I}$ ) 量子点玻璃存在非常严重的内滤效应 (即重吸收

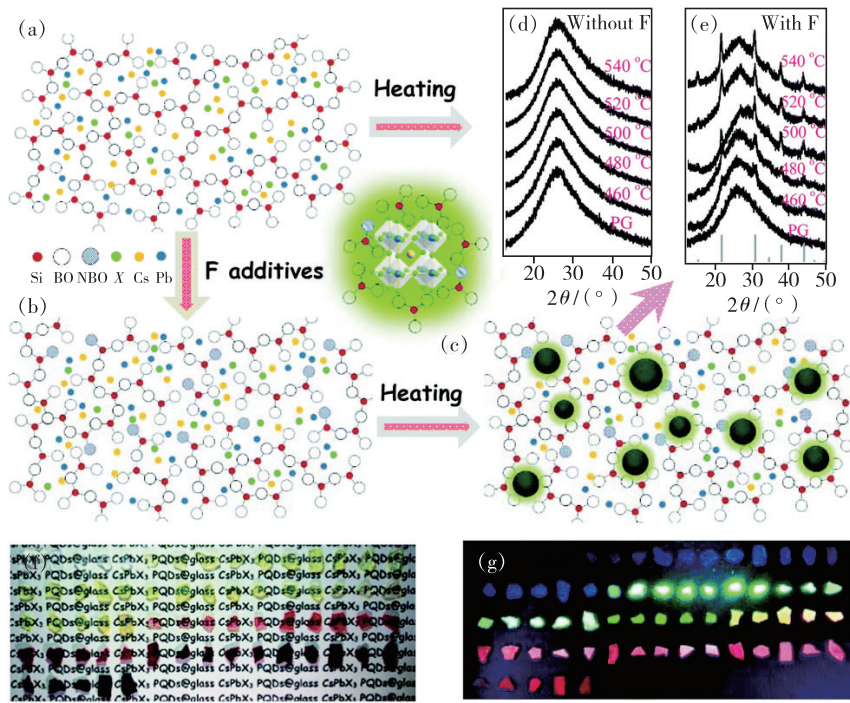


图 5 F<sup>-</sup> 离子添加促进 CsPbX<sub>3</sub> 从玻璃中析出示意图。(a) ~ (b) 所提出的不加 F 和加 F 的玻璃网络结构; (c) 通过加热使 CsPbX<sub>3</sub> 在添加 F 的玻璃基质中析晶; (d) ~ (e) 在不同温度下加热 2 h 的玻璃样品的 XRD 图谱, 条形代表立方 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体的标准衍射数据 (JCPDS No. 54-0752); (f) ~ (g) 一系列 CsPbX<sub>3</sub> QDs@ 玻璃整体在日光和 365 nm 紫外光照射下<sup>[24]</sup>。

Fig. 5 Schematic illustration of F-additive-promoted CsPbX<sub>3</sub> precipitation from glass. (a) - (b) Proposed glass network structures without and with F additives. (c) CsPbX<sub>3</sub> crystallization in the F-added glass matrix *via* heating. (d) - (e) XRD patterns of glass samples heated at varied temperatures for 2 h. Bars represent standard diffraction data of cubic CsPbBr<sub>3</sub> crystal (JCPDS No. 54-0752). (f) - (g) A series of CsPbX<sub>3</sub> QDs@ glass monoliths under the irradiation of daylight and 365 nm UV light<sup>[24]</sup>.

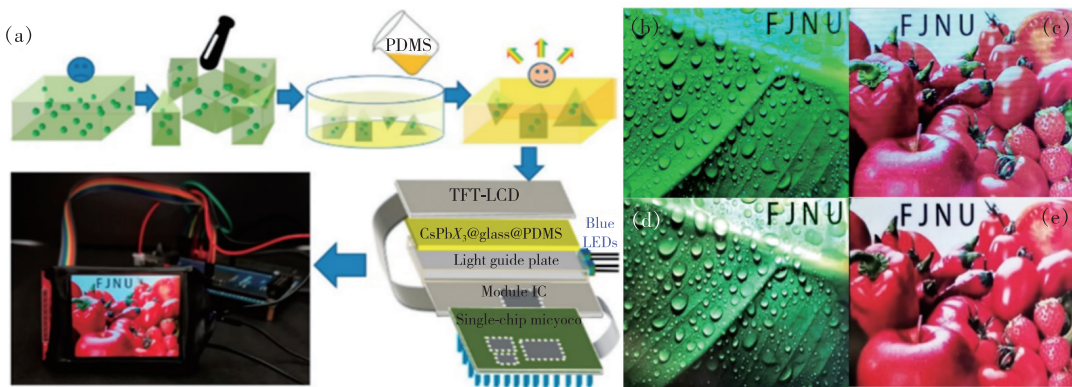


图 6 (a) 量子点玻璃/聚合物黄色发光膜制备过程示意图, 以及“On-Top”原型器件组装结构示意图和 6 寸实物显示样机; (b) ~ (c) 商用背光单元显示图片; (d) ~ (e) 量子点玻璃/聚合物薄膜背光单元显示图片<sup>[25]</sup>。

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the preparation process of the QDs@ glass/polymer yellow light emitting film, the schematic diagram of the assembly structure of the “On-Top” prototype device and the 6-inch physical display prototype. (b) - (c) Commercial backlight unit display picture. (d) - (e) QDs@ glass/polymer film backlight unit display picture<sup>[25]</sup>.

效应), 该研究组报道了通过采取物理稀释方法消除了玻璃中量子点的内滤效应, 使其 PLQY 从表观值恢复到内禀值, CsPbBr<sub>3</sub>@ 玻璃的最高产率

接近 100%。基于此, 制备了高发光效率的量子点玻璃/聚合物复合黄膜, 得益于玻璃和聚合物的保护作用, 使量子点与外部环境有效隔绝, 薄膜表



现出优异的光稳定性和耐水/热性。采取比商业应用双 85 老化测试标准更严苛的强化实验条件下(直接浸泡在 90 °C 水中老化 24 h)进行测试,其发光亮度没有明显变化;作为对比,胶体钙钛矿量子点在 4 h 后,其发光强度已下降至初始强度的 10% 以下。经过 7 d 紫外灯照射后,量子点玻璃/聚合物薄膜发光强度也没有明显变化。基于量子点玻璃/聚合物薄膜高发光量子效率与优异的长期稳定性,构建了基于量子点玻璃/聚合物薄膜的高性能背光源与原型显示器件(如图 6(a)所示),其色域达到商用 LCD 的 152% (对比图片如图 6(b) ~ (e)所示)和 NTSC 的 103%。该报道为推进全无机钙钛矿量子点玻璃材料在光电设备领域的应用迈出了新的一步<sup>[25]</sup>。

### 3.3 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃在防伪领域的应用

不同于下转移光致发光(PL)过程,近红外光激发的钙钛矿量子点的非线性上转换由于中间能级的不足、低效率( $< 10^{-8}$ )多光子吸收的限制以及对高功率短脉冲(飞秒)激光器的要求而难以实现<sup>[52-56]</sup>。与线性吸收和发射相比,非线性上转换材料具有一系列优点,包括穿透深度大、空间分辨率高、背景干扰小、对目标样品的损伤小,在多路复用光学编码、三维显示、超

分辨率生物成像等领域有着巨大的应用前景<sup>[57-64]</sup>。相比之下,具有多中间光子激发态的镧系离子通过连续的能量转移上转换(ETU)过程,可以产生高效( $> 10^{-3}$ )上转换(UC)发射,因此可以使用低成本的激光器进行激发<sup>[60,65-73]</sup>。基于此,Chen 等通过将 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)量子点玻璃粉末与 Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> 上转换纳米晶玻璃粉末混合,在低成本的激光器激发下,通过辐射能量传递过程实现了 Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> 纳米晶到量子点玻璃的能量传递,进而实现了量子点可调光子上转换发射。使用含有 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃粉末混合物的油墨并通过丝网印刷技术在纸或金属板上设计和制造一系列发光图案,通过选择不同的激发模式,如近红外(NIR)激光器、紫外(UV)光、同时使用 UV 光和 NIR 激光光源,可以清楚地区分不同的发光颜色(如图 7),并且这些防伪图案在水中存放 30 d 后仍能很好地保持发光,不会有任何显著的损失。这些发现验证了所设计的超稳定 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃在高水平防伪和高容量信息加密方面的巨大应用前景<sup>[74]</sup>。该研究组在后续的研究中还实现了 Tm: NaYbF<sub>4</sub> 上转换纳米晶和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点在同一玻璃基体中的共生长,也有上转换纳米晶到量子点的能量传

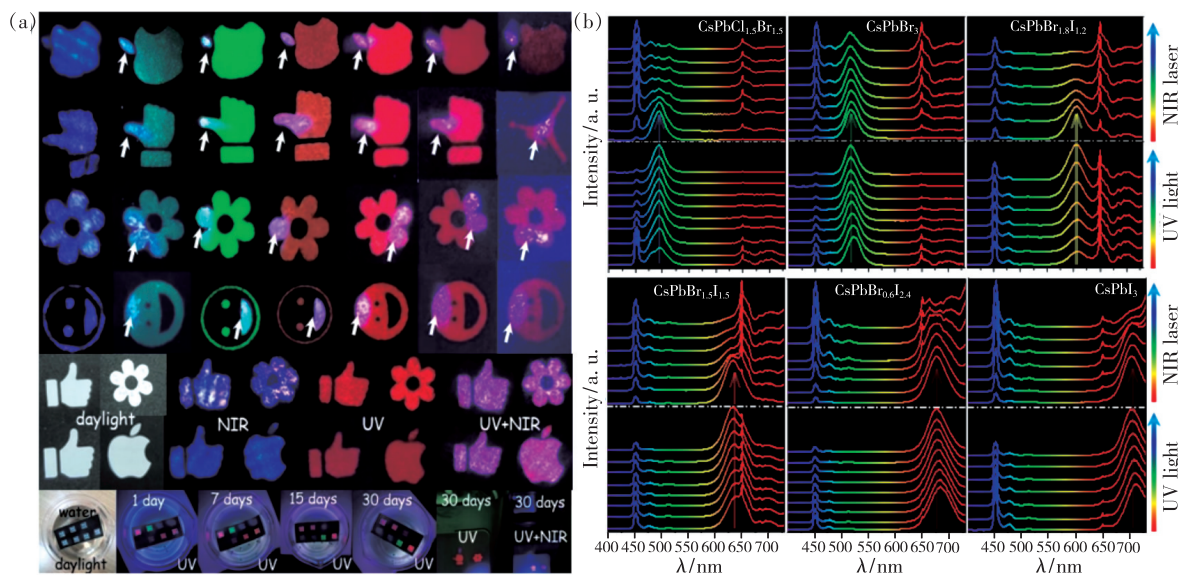


图 7 (a)不同激发模式下防伪图案的颜色变化与防伪图案的稳定性测试;(b)混合粉末在 365 nm 紫外光和 980 nm 近红外激光激发下的 UC/DS 联合发射光谱;右边的箭头表示增加紫外光功率(固定近红外激光功率)或增加近红外激光功率(固定紫外光功率)<sup>[74]</sup>。

Fig. 7 (a) Color change of anti-counterfeiting patterns under different excitation modes and stability test of anti-counterfeiting patterns in water. (b) Mixed powder under concurrent excitation of 365 nm UV light and 980 nm NIR laser. The arrows in the right sides represent increase of UV light power (fixed NIR laser power) or increase of NIR laser power (fixed UV light power)<sup>[74]</sup>.



递,并实现了量子点的上转换发光<sup>[75]</sup>。与传统防伪(彩条印刷、热敏油墨等)相比,上述防伪方式具有更高的安全等级。传统防伪通常是很小的印刷符号或文字、微型条码、温控感应显色/消色油墨等,这些方法模式比较单一且技术简单,容易被假冒。而上述的量子点玻璃通过结合 Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> 纳米晶实现了 UC/DS 双模发光,采用不同激发光可以实现不同的发光颜色,技术较难,不易被假冒。

### 3.4 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃在光存储领域的应用

基于 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点较低的形成能与易制备的特点,启发了 Dong 等探索一种新的方法来可逆地制备和分解钙钛矿材料,以实现新的应用,如大容量光学数据存储或信息加密。如图 8 所示,通过短脉冲飞秒激光照射结合后期热处理

的方法实现了 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃局部晶化。由于量子点固有的离子结构与较低形成能,容易被光辐照分解,通过进一步短脉冲飞秒激光照射, CsPbBr<sub>3</sub> 量子点会部分分解为 PbBr<sub>2</sub> 和 CsBr,这对 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的晶体结构造成了严重的破坏,并伴随着发光猝灭。但经过退火过程逆转了反应,形成了 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点,并消除了缺陷,恢复强烈的荧光。基于此,可以实现量子点在玻璃基体内的重复擦除和恢复。此外,通过使用计算机控制的工作台,可以实现以 3D 方式打印复杂图案, CsPbBr<sub>3</sub> 量子点图案(以及擦除后的量子点)在长时间(超过 30 d)存储后擦除或恢复,具有很高的稳定性<sup>[33]</sup>。该研究组在后续的研究工作中,在蓝光 CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> 量子点玻璃上实现了量子点的重复擦除和恢复,这项技术极大地促进了 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃在信

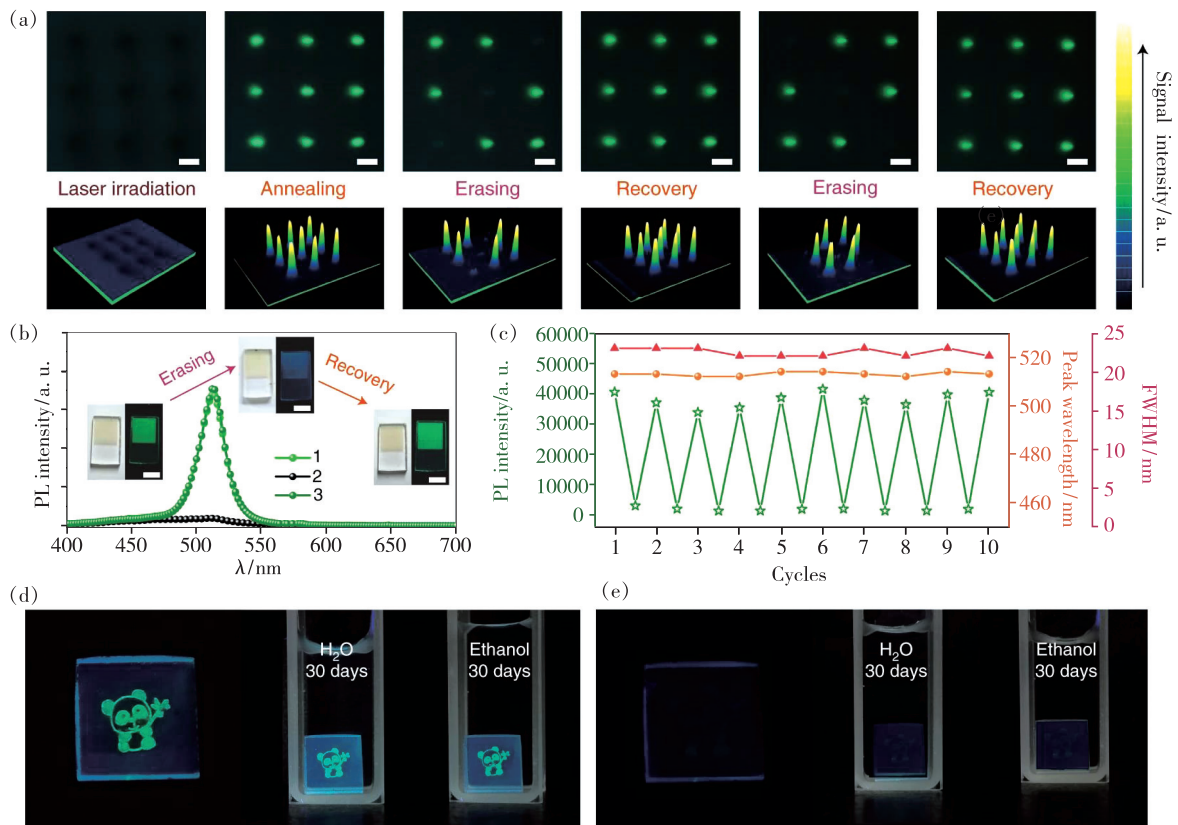


图 8 (a)在紫外光下的擦除-恢复过程中, CsPbBr<sub>3</sub> 量子点阵列的光学图像(上)和读出信号强度映射图像(下);(b)经过一个周期的擦除-恢复过程后,含有 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃样品(在紫外激发下)的 PL 光谱和光学图像;(c) CsPbBr<sub>3</sub> 量子区在擦除-恢复过程中的峰值波长和半高全宽随周期数的变化;将样品存放在去离子水和乙醇中 30 d,在擦除之前(d)和之后(e)对 CsPbBr<sub>3</sub> QD 图案的稳定性测量<sup>[33]</sup>。

Fig. 8 (a)Optical images(upper)and readout signal intensity mapping images(lower) of a CsPbBr<sub>3</sub> QD array during the erasing-recovery processes under UV light. (b)PL spectra and optical images of a glass sample(under UV excitation) containing CsPbBr<sub>3</sub> QDs after one cycle of the erasing-recovery process. (c) PL intensity, peak wavelength and full-width at half-maximum of a CsPbBr<sub>3</sub> QD region during the erasing-recovery process as a function of cycle number. Stability measurements of CsPbBr<sub>3</sub> QD patterns before(d)and after(e) erasing by storing the samples in deionized water and ethanol for 30 d<sup>[33]</sup>.

息存储、三维显示、防伪标签和信息安全保护等领域的广阔应用前景<sup>[34]</sup>。

## 4 展 望

CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点是近年来最热门的材料之一,而钙钛矿量子点的长期稳定性一直是亟待解决的科学问题。目前,通过量子点在玻璃原位生长的方式形成玻璃的无缝包覆是解决量子点长期稳定性最有效的方案。随着近年科研人员对 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的不断研究,制备出了具有高发光量子效率、光谱可调、超稳定性的量子点玻璃。在实际应用中,周围环境(包括水分、热量和光照射)的影响是造成稳定性问题的主要因素。量子点玻璃由于玻璃致密网络结构的保护,表现出了优异的光稳定性和耐水/热性;并且卤化物钙钛矿量子点玻璃(CsPbBr<sub>3</sub>)的 PLQY 最高可达到 100% 左右,已经足以满足实际应用的需求,在照明、显示、防伪等领域展现出了极大的竞争力。但由于钙钛矿纳米晶的颗粒尺寸往往呈不均匀分布(3 ~ 30 nm),部分大尺寸颗粒吸收入射光但转化成发光的效率低;同时颗粒的显著不均匀会导致多波段发射

叠加,进而使得发射带较宽。而且现阶段玻璃中存在稀释效应、量子点/玻璃界面缺陷以及内禀缺陷(空位/间隙离子等),都会影响量子点玻璃的量子效率。所以 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃相对于胶体量子点来说虽然具有更加优异的稳定性且能抑制离子交换与相分离,但仍然存在着一些不足,如量子点玻璃发光效率与胶体量子点相比仍需进一步提高,发射半峰宽也需进一步窄化,虽然比较容易实现绿光发射精细调控,但易出现光学性能骤降的现象。因此,近期的研究目标还是实现高 PLQY 的 CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃,同时在不牺牲 PLQY 的前提下实现发射波长的精细调谐与发射半峰宽的窄化。例如,通过玻璃结构与量子点成核/生长调控(如高温迅速成核、低温缓慢生长或低温缓慢成核、高温迅速生长)实现量子点的均匀生长,进而实现量子效率的提高与发射半峰宽的窄化。相信不久的将来,CsPbX<sub>3</sub> 量子点玻璃将在照明与显示、防伪等领域扮演更重要的角色。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210183>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PROTESESCU L, YAKUNINS, 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 Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [ 2 ] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(32):10276-10281.
- [ 3 ] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4):4533-4542.
- [ 4 ] LI G R, TAN Z K, DI D W, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(4):2640-2644.
- [ 5 ] KULBAK M, CAHEN D, HODES G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr<sub>3</sub> cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(13):2452-2456.
- [ 6 ] HAO F, STOUMPOS C C, CAO D H, *et al.* Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(6):489-494.
- [ 7 ] 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]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15):2435-2445.
- [ 8 ] ZHANG X Y, BAI X, WU H, *et al.* Water-assisted size and shape control of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(13):3337-3342.
- [ 9 ] PALAZON F, AKKERMAN Q A, PRATO M, *et al.* X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: from patterning with

- anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water [J]. *ACS Nano*, 2016,10(1):1224-1230.
- [10] ZHANG H H, WANG X, LIAO Q, *et al.* Embedding perovskite nanocrystals into a polymer matrix for tunable luminescence probes in cell imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017,27(7):1604382-1-8.
- [11] YANG G L, FAN Q S, CHEN B K, *et al.* Reprecipitation synthesis of luminescent CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(48):11387-11391.
- [12] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.* CsPbBr<sub>3</sub> QD/AIO<sub>x</sub> inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017,56(36):10696-10701.
- [13] HUANG S Q, LI Z C, LI L, *et al.* Enhancing the stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> quantum dots by embedding in silica spheres derived from tetramethyl orthosilicate in “waterless” toluene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016,138(18):5749-5752.
- [14] LI Z C, KONG L, HUANG S Q, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017,56(28):8134-8138.
- [15] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, *et al.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28(45):10088-10094.
- [16] WANG H C, LIN S Y, TANG A C, *et al.* Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum-dot nanocomposite (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016,55(28):7924-7929.
- [17] WANG H C, BAO Z, TSAI H Y, *et al.* Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes [J]. *Small*, 2018,14(1):1702433.
- [18] PATHAK S, SAKAI N, RIVAROLA F W R, *et al.* Perovskite crystals for tunable white light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2015,27(23):8066-8075.
- [19] PLANELLES-ARAGO J, JULIAN-LÓPEZ B, CORDONCILLO E, *et al.* Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008,18(43):5193-5199.
- [20] KALE B B, BAEG J O, APTE S K, *et al.* Confinement of nano CdS in designated glass: a novel functionality of quantum dot-glass nanosystems in solar hydrogen production [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007,17(40):4297-4303.
- [21] GAPONENKO M S, LUTICH A A, TOLSTIK N A, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: evidence of exciton state splitting and carrier trapping [J]. *Phys. Rev. B*, 2010,82(12):125320-1-9.
- [22] AI B, LIU C, WANG J, *et al.* Precipitation and optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots in phosphate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016,99(9):2875-2877.
- [23] CHEN D Q, YUAN S, CHEN J K, *et al.* Robust CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(47):12864-12870.
- [24] CHEN D Q, LIU Y, YANG C B, *et al.* Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping [J]. *Nanoscale*, 2019,11(37):17216-17221.
- [25] LIN J D, LU Y X, LI X Y, *et al.* Perovskite quantum dots glasses based backlit displays [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021,6(2):519-528.
- [26] 兰月梅, 王栋, 张国星, 等. 铯铅卤化物钙钛矿量子点从玻璃中析出的诱导因素 [J]. *发光学报*, 2021,42(5):605-619.
- LAN Y M, WANG D, ZHANG G D, *et al.* Inducing factors for precipitation of cesium lead halide perovskite quantum dots from glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(5):605-619. (in Chinese)
- [27] EROL E, KIBRISLI O, ERSUNDU M Ç, *et al.* Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,401:126053.
- [28] LI P P, DUAN Y M, LU Y, *et al.* Nanocrystalline structure control and tunable luminescence mechanism of Eu-doped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot glass for WLEDs [J]. *Nanoscale*, 2020,12(12):6630-6636.
- [29] ZHANG X Z, GUO L Z, ZHANG Y H, *et al.* Improved photoluminescence quantum yield of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots glass ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(9):5028-5035.
- [30] YUAN R R, SHEN L L, SHEN C Y, *et al.* CsPbBr<sub>3</sub>:xEu<sup>3+</sup> perovskite QD borosilicate glass: a new member of the lumines-



- cent material family [J]. *Chem. Commun.*, 2018,54(27):3395-3398.
- [31] YANG C B, ZHUANG B, LIN J D, *et al.* Ultrastable glass-protected all-inorganic perovskite quantum dots with finely tunable green emissions for approaching Rec. 2020 backlit display [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,398:125616.
- [32] LI S S, NIE L J, MA S M, *et al.* Environmentally friendly CsPbBr<sub>3</sub> QDs multicomponent glass with super-stability for optoelectronic devices and up-converted lasing [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020,40(8):3270-3278.
- [33] HUANG X J, GUO Q Y, YANG D D, *et al.* Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium [J]. *Nat. Photonics*, 2020,14(2):82-88.
- [34] HUANG X J, GUO Q Y, KANG S L, *et al.* Three-dimensional laser-assisted patterning of blue-emissive metal halide perovskite nanocrystals inside a glass with switchable photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2020,14(3):3150-3158.
- [35] WANG C Y, LIN H, XIANG X Q, *et al.* CsPbBr<sub>3</sub>/EuPO<sub>4</sub> dual-phase devitrified glass for highly sensitive self-calibrating optical thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(37):9964-9971.
- [36] HAO J J, ZHOU J, ZHANG C Y. A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core-shell CdSe-ZnS quantum dots with extremely high quantum yield [J]. *Chem. Commun.*, 2013,49(56):6346-6348.
- [37] KIM Y, YASSITEPE E, VOZNY O, *et al.* Efficient luminescence from perovskite quantum dot solids [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(45):25007-25013.
- [38] LEGUY A M A, HU Y H, CAMPOY-QUILES M, *et al.* Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2015,27(9):3397-3407.
- [39] AKBALI B, TOPCU G, GUNER T, *et al.* CsPbBr<sub>3</sub> perovskites: theoretical and experimental investigation on water-assisted transition from nanowire formation to degradation [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2018,2(3):034601.
- [40] TUREDI B, LEE K J, DURSUN I, *et al.* Water-induced dimensionality reduction in metal-halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018,122(25):14128-14134.
- [41] ARISTIDOU N, SANCHEZ-MOLINA I, CHOTCHUANGCHUTCHAVAL T, *et al.* The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015,54(28):8208-8212.
- [42] TROTS D M, MYAGKOTA S V. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008,69(10):2520-2526.
- [43] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015,5(15):1500477-1-8.
- [44] BARKER A J, SADHANALA A, DESCHLER F, *et al.* Defect-assisted photoinduced halide segregation in mixed-halide perovskite thin films [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017,2(6):1416-1424.
- [45] HOKE E T, SLOTCAVAGE D J, DOHNER E R, *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics [J]. *Chem. Sci.*, 2015,6(1):613-617.
- [46] LV W Z, LI L, XU M C, *et al.* Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation [J]. *Adv. Mater.*, 2019,31(28):1900682-1-28.
- [47] YUAN S, CHEN D Q, LI X Y, *et al.* *In situ* crystallization synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(22):18918-18926.
- [48] DI X X, HU Z M, JIANG J T, *et al.* Use of long-term stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2017,53(80):11068-11071.
- [49] CHENG Y Z, SHEN C Y, SHEN L L, *et al.* Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> co-doped CsPbBr<sub>3</sub> QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(25):21434-21444.
- [50] YE Y, ZHANG W C, ZHAO Z Y, *et al.* Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(9):1801663-1-11.
- [51] FANG M H, LEAÑO J L JR, LIU R S. Control of narrow-band emission in phosphor materials for application in light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(10):2573-2586.
- [52] CHEN D Q, CHEN X. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(6):1413-1446.

- [53] PAN J, SARMAH S P, MURALI B, *et al.* Air-stable surface-passivated perovskite quantum dots for ultra-robust, single- and two-photon-induced amplified spontaneous emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(24):5027-5033.
- [54] WANG Y, LI X M, ZHAO X, *et al.* Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(1):448-453.
- [55] XU Y Q, CHEN Q, ZHANG C F, *et al.* Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(11):3761-3768.
- [56] TANG X S, YANG J, LI S Q, *et al.* Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(18):1900412-1-10.
- [57] ZOU W Q, VISSER C, MADURO J A, *et al.* Broadband dye-sensitized upconversion of near-infrared light [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(8):560-564.
- [58] WANG J X, MING T, JIN Z, *et al.* Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16% [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1):5669-1-9.
- [59] LEE J, BISSO P W, SRINIVAS R L, *et al.* Universal process-inert encoding architecture for polymer microparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(5):524-529.
- [60] ZHOU B, SHI B Y, JIN D Y, *et al.* Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(11):924-936.
- [61] WU M F, CONGREVE D N, WILSON M W B, *et al.* Solid-state infrared-to-visible upconversion sensitized by colloidal nanocrystals [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(1):31-34.
- [62] JALANI G, NACCACHE R, ROSENZWEIG D H, *et al.* Photocleavable hydrogel-coated upconverting nanoparticles: a multi-functional theranostic platform for NIR imaging and on-demand macromolecular delivery [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(3):1078-1083.
- [63] KAKAVELAKIS G, PETRIDIS K, KYMAKIS E. Recent advances in plasmonic metal and rare-earth-element upconversion nanoparticle doped perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(41):21604-21624.
- [64] LI J B, SHEN Y L, LIU Y C, *et al.* Stable high-performance flexible photodetector based on upconversion nanoparticles/perovskite microarrays composite [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(22):19176-19183.
- [65] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(4):976-989.
- [66] YANG D M, MA P A, HOU Z Y, *et al.* Current advances in lanthanide ion(Ln<sup>3+</sup>)-based upconversion nanomaterials for drug delivery [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6):1416-1448.
- [67] DENG R R, QIN F, CHEN R F, *et al.* Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(3):237-242.
- [68] CHEN G Y, AGREN H, OHULCHANSKY T Y, *et al.* Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6):1680-1713.
- [69] DONG H, SUN L D, YAN C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6):1608-1634.
- [70] HOMANN C, KRUKWITT L, FRENZEL F, *et al.* NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er/NaYF<sub>4</sub> core/shell nanocrystals with high upconversion luminescence quantum yield [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(28):8765-8769.
- [71] ZHOU B, YAN L, TAO L L, *et al.* Enabling photon upconversion and precise control of donor-acceptor interaction through interfacial energy transfer [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(3):1700667-1-8.
- [72] WANG Y, ZHENG K Z, SONG S Y, *et al.* Remote manipulation of upconversion luminescence [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(17):6473-6485.
- [73] YUAN Z, ZHANG L, LI S Z, *et al.* Paving metal-organic frameworks with upconversion nanoparticles *via* self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(45):15507-15515.
- [74] LIN J D, YANG C B, HUANG P, *et al.* Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals triggered by upconverting Tm:KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> nanoparticles for high-level anti-counterfeiting [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 395:125214.
- [75] LI X Y, YANG C B, YU Y L, *et al.* Dual-modal photon upconverting and downshifting emissions from ultra-stable CsPbBr<sub>3</sub>

perovskite nanocrystals triggered by co-growth of Tm: NaYbF<sub>4</sub> nanocrystals in glass [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(16):18705-18714.



林继栋(1996 -),男,福建宁德人,硕士研究生,2019年于景德镇陶瓷大学获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点玻璃的研究。

E-mail: 752803728@ qq. com



陈大钦(1978 -),男,福建福州人,博士,教授,2008年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料和量子点发光材料的研究。

E-mail: dqchen@ fjnu. edu. cn