

文章编号: 1000-7032(2021)10-1569-16

## 新型钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法研究进展

王连军<sup>1,2\*</sup>, 刘 喆<sup>1</sup>, 耿榕榕<sup>1</sup>, 金美贞<sup>1</sup>, 刘昱辰<sup>1</sup>,  
王建成<sup>1</sup>, 周蓓莹<sup>2,3</sup>, 江 莞<sup>1,3</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620;  
3. 东华大学 功能材料研究中心, 上海 201620)

**摘要:** 全无机钙钛矿纳米晶具有发光效率高、发光波段可调等优点, 是光电领域的研究热点之一, 但是稳定性差一直阻碍着其实际应用。钙钛矿纳米晶玻璃既保留了纳米晶优异的发光性能, 又具有优异的物化稳定性, 备受研究者的关注。本文概述了钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法的国内外研究进展, 并进一步阐述了复合玻璃的应用领域, 最后对其存在的问题及未来的发展方向进行了总结和展望。

**关键词:** 全无机钙钛矿; 纳米晶; 发光玻璃; 制备方法

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210164

## Research Progress on Preparation Methods of Perovskite Nanocrystals Embedded Glass

WANG Lian-jun<sup>1,2\*</sup>, LIU Zhe<sup>1</sup>, GENG Rong-rong<sup>1</sup>, JIN Mei-zhen<sup>1</sup>, LIU Yu-chen<sup>1</sup>,  
WANG Jian-cheng<sup>1</sup>, ZHOU Bei-ying<sup>2,3</sup>, JIANG Wan<sup>1,3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;  
2. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, Shanghai 201620, China;  
3. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

**Abstract:** Owing to the high luminous efficiency and tunable emission spectra, all-inorganic perovskite nanocrystal is one of the research hotspots in the field of optoelectronics. However, the poor stability has always hindered their practical applications. Embedding the perovskite nanocrystals into the glass matrix can not only effectively improve the physical and chemical stability, but also retain the original luminescence properties, which has drawn much attention from researchers. The research progress of perovskite nanocrystals embedded glass will be reviewed in this paper, and the preparation methods and application fields are described. Finally, we will summarize the problems and prospect the future development of perovskite nanocrystals embedded glasses.

**Key words:** all-inorganic perovskite; nanocrystalline; luminescent glass; preparation methods

收稿日期: 2021-04-30; 修订日期: 2021-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(52073058); 上海市青年科技英才扬帆计划(20YF1400400, 18YF1400500)资助项目  
Supported by National Natural Science Foundation of China (52073058); Shanghai Sailing Program (20YF1400400, 18YF1400500)

# 1 引 言

自 Kovalenko 等<sup>[1]</sup>2014 年首次通过热注入法制备得到  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿纳米晶以来,全无机钙钛矿纳米晶因量子产率高(可达 90%)、半高宽窄、可见光全光谱范围可调谐发光等优异的光学性能以及表面缺陷耐受性且没有复杂的表面钝化的特性<sup>[2-3]</sup>,已成为光电领域研究者们关注的焦点,在太阳能电池、白光 LEDs、液晶显示器等领域有着广阔的应用前景<sup>[4-5]</sup>。然而,由离子键构成的钙钛矿纳米晶极不稳定,易受空气中的水分、氧气,以及高温和紫外光等影响,导致荧光猝灭、性能下降<sup>[6]</sup>。因此,研究者们采取了一系列措施以提高钙钛矿纳米晶的稳定性,如将纳米晶复合于介孔分子筛<sup>[7-8]</sup>、MOF<sup>[9]</sup>、KBr 等无机盐<sup>[10-11]</sup>、氧化铝等无机氧化物<sup>[12-13]</sup>等材料中,如图 1 所示。其中,借助孔道结构虽能有效抑制纳米晶因团聚生长导致的发光性能下降,提高其热稳定性,但是无法完全隔绝氧气和水分,规避其对纳米晶的破坏<sup>[14]</sup>。同时,通过异相成核的方法将钙钛矿纳米晶包覆于碱金属卤化物中虽能显著提高其对极性有机溶剂(如  $\gamma$ -丁内酯、乙腈、N-甲基吡咯烷酮等)的化学稳定性,但其热稳定性较差。研究表明,表面包覆碱金属卤化物的纳米晶材料在 120 °C 的温度下,发光强度下降 40% 左右,仍无法满足高温等严苛环境的应用需求<sup>[15]</sup>。

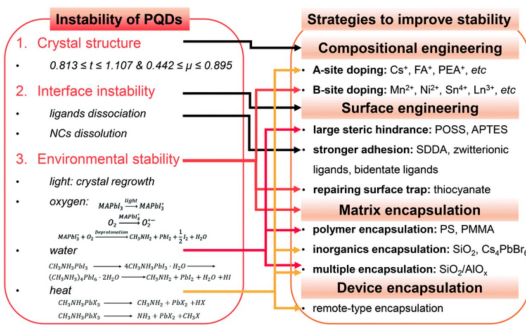


图 1 钙钛矿纳米晶的不稳定性及相应解决方案的概述图<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram summarizing the representative instability of perovskite nanocrystals and the corresponding solutions<sup>[6]</sup>

玻璃作为一种传统且重要的工程材料,凭借透过率高、物化稳定性好、热膨胀系数低及易于机

械加工等优点,成为钙钛矿纳米晶理想的基质材料。2016 年,赵修建教授团队<sup>[16]</sup>首次报道了利用熔融热处理法制备磷酸盐基  $\text{CsPbBr}_3$  量子点复合玻璃,其荧光量子产率为 51.5%,远超同年报道的  $\text{CdSe}$  量子点复合玻璃(量子产率为 20%)<sup>[17]</sup>。此外,研究表明, $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶复合玻璃在水中放置一周或在 100 °C 下经历一个加热/冷却循环,其发光强度可保持在 90% 以上,表现出优异的稳定性<sup>[18]</sup>。更为重要的是,将钙钛矿纳米晶完全包覆于玻璃基质中,使其与外界环境隔离,不仅可以有效提高稳定性,增强复合材料的抗水氧能力,还可以有效避免有毒重金属铅元素的渗出,大大减小了其对环境及人体健康的影响。因此,全无机钙钛矿纳米晶复合玻璃凭借优异的发光性能、物化稳定性以及抗铅元素渗透性,近年来得到了广泛关注与飞速发展,表现出巨大的应用潜能。

本文围绕全无机钙钛矿纳米晶复合玻璃,对其制备方法及应用领域进行了重点阐述,并介绍了几种新型光功能玻璃的制备工艺,最后对钙钛矿纳米晶复合玻璃存在的问题及未来的发展进行了总结和展望。通过本综述,可较为直观地了解钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法的发展历程及其潜在的应用领域等。

## 2 钙钛矿纳米晶复合玻璃的制备方法

### 2.1 熔融析晶法

目前钙钛矿纳米晶复合玻璃的制备多采用高温熔融热处理法,其工艺技术条件成熟,简单易行,适合制备大尺寸的块体玻璃,且在成型过程中可以利用模具等制备目标形状的玻璃。制备原理如下:当混合的原料粉末在高温下熔融以形成玻璃熔体时,构成钙钛矿纳米晶的元素以“离解态”均匀地分布在玻璃熔体中;经快速淬冷处理,“离解态”阴阳离子未能扩散和结合;在后续热处理作用下,阴阳离子发生迁移,成键、生长成钙钛矿纳米晶。此时,热处理工艺是制备高性能钙钛矿纳米晶复合玻璃的关键因素:热处理温度应该足够高以确保反应物离子的有效扩散,同时应该足够低以确保钙钛矿纳米晶在玻璃中的过饱和溶解<sup>[19]</sup>;且成核和生长

通常同时发生,而不是依次发生,精确调控热处理时间有利于控制钙钛矿纳米晶复合玻璃中纳米晶的粒径分布<sup>[20]</sup>。2017年,向卫东教授团队<sup>[21]</sup>在 1 100 °C 熔融淬冷并在 380 ~ 450 °C 热处理后制备得到磷硅酸盐基 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点复合玻璃,并通过调控热处理温度实现了 497 ~ 523 nm 绿光波段小范围的光谱调控,量子产率为 42%。同年,该研究团队利用同样的方法制备得到硼硅酸盐基 CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 量子点复合玻璃,其荧光光谱在 500 ~ 519 nm 绿光波段可调<sup>[22]</sup>。通过 A 位掺杂 K<sup>+</sup>,该研究团队首次制备得到硼硅酸盐基 K<sub>x</sub>Cs<sub>1-x</sub>PbBr<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃,该玻璃不仅表现出优异的三阶非线性光学性能,而且其量子产率提高至 62%<sup>[23]</sup>。通过 B 位掺杂稀土离子 Eu<sup>3+</sup>,该研究团队进一步将 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃的量子产率提高至 73.5%<sup>[24]</sup>。

此后,该研究团队通过调控卤素的种类与含量,进一步扩大钙钛矿纳米晶复合玻璃的荧光光谱调控范围,于 2018 年制备得到硼硅酸锌基 CsPbI<sub>3</sub> 量子点复合玻璃,荧光光谱可在 630 ~ 698 nm 波段内调控<sup>[25]</sup>。但是研究发现,量子点复合玻璃的荧光量子产率仅为 4.2%,远远低于胶体 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的量子产率(70%)<sup>[26]</sup>,这表明玻璃中的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点存在严重的表面缺陷。在此之后,该研究团队制备了 Br/I 双卤素共存的磷硅酸锌基及硼硅酸锌基 CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> 纳米晶复合玻璃,并通过调控 Br 与 I 的比例实现了荧光光谱在 520 ~ 700 nm 范围内可调。同时,通过多元卤素的调控,实现了钙钛矿纳米晶复合玻璃在色坐标中的色域范围较 NTSC 标准更大,如图 2 所示,有效提高了其在照明领域的应用前景,但是量子产率却没有明确<sup>[27-28]</sup>。

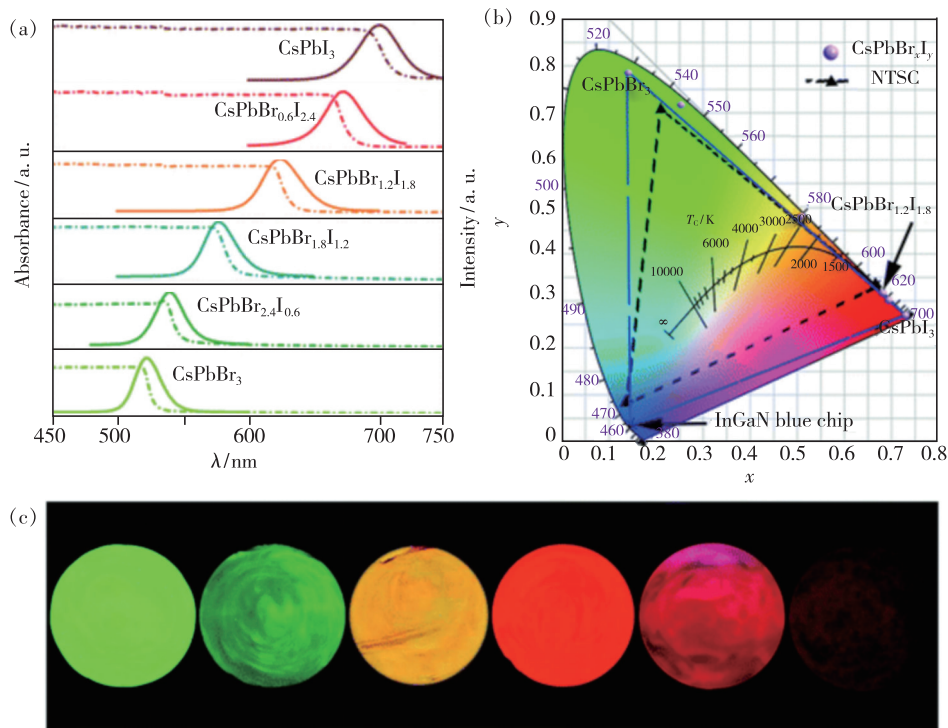


图 2 (a) CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> 纳米晶复合玻璃的吸收光谱(虚线)和荧光光谱(实线);(b) 色谱图;(c) 在 365 nm 紫外灯照射下的复合玻璃实物图<sup>[27]</sup>。

Fig. 2 (a) Absorption(dash dot line) and PL(solid line) spectra of CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> NC glass. (b) Color coordinate transformation of CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> NC glass. (c) Corresponding CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> NC glass under the irradiation of a 365 nm UV lamp<sup>[27]</sup>.

上述钙钛矿纳米复合玻璃仍存在一系列问题:其一,制备得到的纳米晶复合玻璃量子产率较其对应的胶体钙钛矿纳米晶相比偏低,尤其是碘化物钙钛矿纳米晶复合玻璃,其量子产率仅为 4.2%;其二,纳米晶复合玻璃的光谱调控范围较

窄,不足以覆盖较宽的色域以及满足较大的色饱和度和。2019年,赵修建教授团队<sup>[29]</sup>同样通过熔融析晶法成功地制备得到硼硅酸盐基 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃。CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃的量子效率分别达到 ~ 80% (CsPbCl<sub>3</sub>Br<sub>3-x</sub>) 和 ~ 20%



( $\text{CsPbBr}_3\text{I}_{3-x}$ ),是目前文献报道的较高值。研究发现,样品中经过热处理形成的纳米晶具有良好的结晶度,其发光性能、热稳定性和光稳定性有大幅度提升。通过调节卤素比例和热处理条件,可使样品的发光光谱在 460 ~ 710 nm 范围内变化,但是较大的纳米晶会重吸收玻璃基质内部较小纳米晶发出的光子,导致发光谱峰变窄且发生红移,荧光量子产率减小<sup>[30]</sup>。更为重要的是,对于混合卤化物钙钛矿纳米晶体而言,其最低价带态受卤化物 3p/4p 和 Pb 6s 轨道混合特性的影响;同样,这些轨道的混合也受到阴离子特性的影响。因此钙钛矿纳米晶中卤化物的混合将促进最低价带态的混合,从而导致非辐射衰减率增加,使得  $\text{CsPb-Cl}_{0.5}\text{Br}_{2.5}$  和  $\text{CsPbBrI}_2$  纳米晶复合玻璃的量子产

率降低<sup>[31]</sup>。该特性对通过混合卤化物调控复合玻璃发光波段的制备手段并不友好。陈大钦教授团队<sup>[32]</sup>通过在硼硅酸盐玻璃中引入氟化物添加剂,打破紧密的玻璃网络,促进了玻璃内  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}, \text{Br}/\text{I}, \text{I}$ ) 纳米晶的成核与生长,进一步将  $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$  和  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶复合玻璃的量子产率提高至 80%、60% 和 50%,这也是迄今为止  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶复合玻璃量子产率报道的最高值。研究发现,以二氧化硅玻璃为例,如图 3 所示, $[\text{SiO}_4]$  四面体通过桥接氧(BO)离子紧密连接,引入的  $\text{F}^-$  离子将通过打破 Si—O 键部分进入网络结构,产生非桥接氧(NBO)。NBO 有望为离子扩散提供足够的空间,从而促进  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿纳米晶在玻璃中析出。

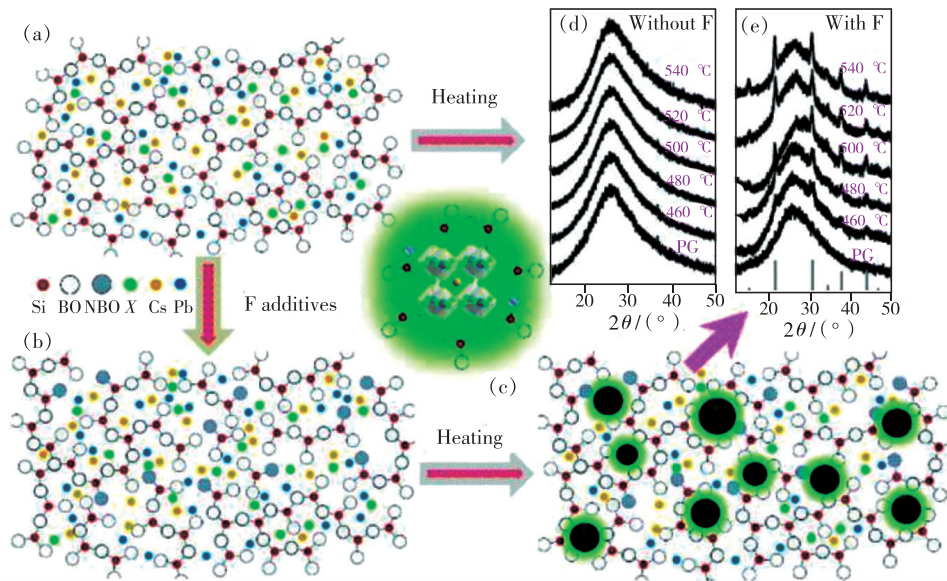


图 3 通过引入  $\text{F}^-$  添加剂促进  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶在玻璃中成核/生长示意图。(a) 无  $\text{F}^-$  的玻璃结构;(b) 加入  $\text{F}^-$  的玻璃结构;(c)  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶在含 F 玻璃基体中成核/生长;(d) ~ (e) 在不同温度下热处理 2 h 的含 F 或不含 F 纳米晶复合玻璃的 XRD 图谱<sup>[32]</sup>。

Fig. 3 Schematic illustration of F-additive-promoted  $\text{CsPbX}_3$  precipitation from glass. Proposed glass network structures without (a) and with (b) F additives. (c)  $\text{CsPbX}_3$  crystallization in the F-added glass matrix *via* heating. (d) – (e) XRD patterns of glass samples heated at varied temperatures for 2 h<sup>[32]</sup>.

传统熔融热处理法所需的玻璃熔融温度普遍较高 (> 1 100 °C),极易导致卤素挥发,造成发光性能下降。因此,研究者们相继开发了以碲酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等几种低熔点玻璃体系为基质的钙钛矿纳米晶复合玻璃,通过改进制备工艺、组分调控等手段降低制备温度,提高钙钛矿纳米晶复合玻璃的发光性能。2018 年,陈大钦教授团队<sup>[33]</sup>首次在 700 °C 下制备了复合全体系  $\text{CsPbX}_3$

( $X = \text{Cl}, \text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}, \text{Br}/\text{I}, \text{I}$ ) 钙钛矿纳米晶的 Zn-P-B-Sb 基磷酸盐玻璃,通过改变玻璃中卤源的量比,实现了 500 ~ 750 nm 范围内光谱可调。然而,由于其显著的热膨胀系数导致热稳定性和化学稳定性相对较弱,影响进一步应用。Li 等<sup>[34]</sup>也在 650 °C 熔融、300 °C 左右热处理制备得到了发光可在 405 ~ 690 nm 范围内调控的全光谱磷酸盐基  $\text{CsPbX}_3$  量子点复合玻璃。该研究团队通过在退

火前 180 °C 预处理 5 h 以消除玻璃内的热应力, 得到较为完整、机械强度较大的玻璃块体, 如图 4 所示。此外, 陈大钦教授研究团队<sup>[35]</sup>也成功地在低熔点硝酸盐玻璃中实现了 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶的原位纳米化, 但由于 TeO<sub>2</sub> 的成本较高, 将其

作为主要玻璃成分仍然是钙钛矿纳米晶复合玻璃产业化的一个挑战。同时, 难以在硝酸盐玻璃中将 I<sup>-</sup> 引入钙钛矿纳米晶中以实现多色发光。因此, 以低熔点玻璃体系为基质的钙钛矿纳米晶复合玻璃具有较大的局限性。

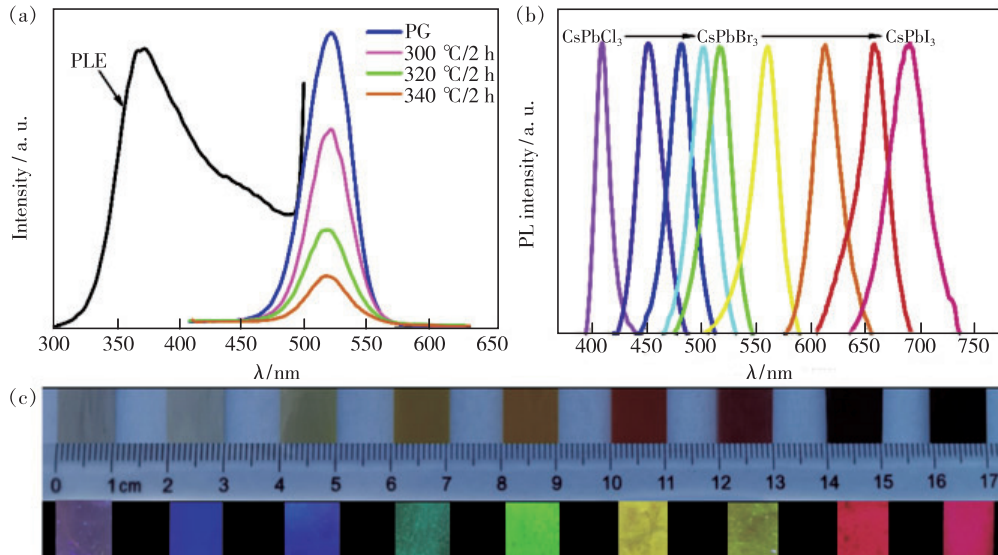


图 4 (a) CsPbBr<sub>3</sub> 量子点玻璃在不同热处理温度下的光致发光光谱; CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) 量子点玻璃的光致发光光谱 (b)、实物图及紫外光照下的照片 (c)<sup>[34]</sup>。

Fig. 4 (a) Photoluminescence spectra of the CsPbBr<sub>3</sub> QDs glasses at different heat treatment temperatures. (b) Photoluminescence spectra of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) QDs glass. (c) Photographs of CsPbX<sub>3</sub> QDs glass samples irradiated by sunlight and corresponding 365 nm UV light<sup>[34]</sup>.

除此之外, 研究者们还通过掺杂过渡金属离子、两相限域等手段以提高钙钛矿纳米晶复合玻璃的发光性能。向卫东教授团队<sup>[36]</sup>成功地制备了掺杂 Ni<sup>2+</sup> 的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃。根据 DFT 计算结果发现, 由于 Ni<sup>2+</sup> 的掺杂, 钙钛矿纳米晶的形成能增加, 钙钛矿晶格的短程有序性大

大提高。因此, Ni<sup>2+</sup> 的掺杂可以有效消除纳米晶的结构缺陷, 使纳米晶复合玻璃具有较高的荧光强度和高达 84.3% 的量子产率。这项工作的开展为调控钙钛矿纳米晶复合玻璃中纳米晶的表面缺陷和获得高性能钙钛矿纳米晶复合玻璃开辟了一条新的途径。Yang 等<sup>[37]</sup>通过调控 Cs 与 Pb 前

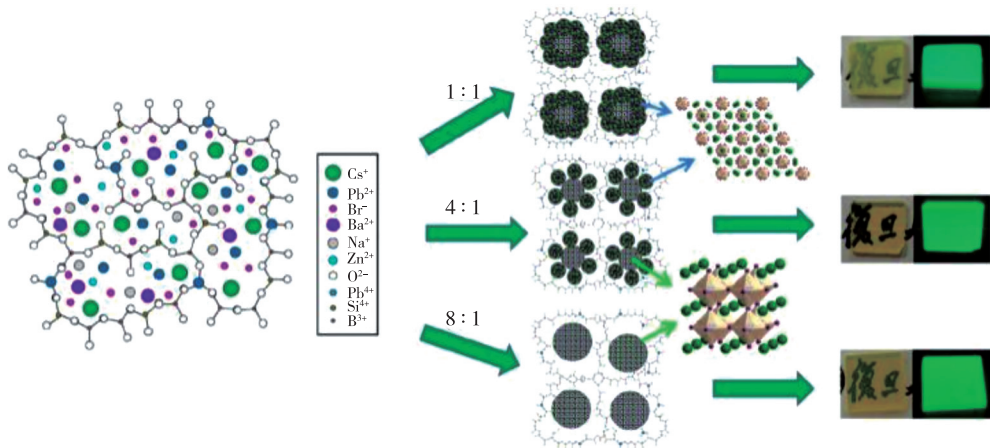


图 5 CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 两相共存钙钛矿纳米晶复合玻璃的成型机理示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration for the formation mechanism of CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> QDs@glass<sup>[37]</sup>



驱体的比例,制备得到一系列  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  两相共存的硼硅酸盐基钙钛矿纳米晶复合玻璃。研究发现  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  相的存在能对  $\text{CsPbBr}_3$  相纳米晶起到很好的尺寸限域与表面钝化作用,从而提高钙钛矿纳米晶复合玻璃的发光性能,如图 5 所示。近期, Cao 等<sup>[38]</sup>首次利用熔融热处理法在硼硅酸盐玻璃中生成  $\text{CsPbBr}_3$  量子点超晶格结构。由于 B 元素的加入,原来单纯的  $[\text{SiO}_4]$  四面体中出现拓扑结构明显差异的  $[\text{BO}_3]$  三角形。随着 B/Si 量比的增大,玻璃矩阵网络的拓扑结构从三维(3D)变为准二维(2D),基质就像“奶酪”一样存在较大的空隙,有利于钙钛矿量子点的扩散<sup>[39-40]</sup>。此外,硼硅酸盐玻璃特殊的拓扑特征不仅能够增强静电结合能以分离离子,而且使应变能增强从而推动量子点通过所谓的间隙“门”。因此,高 B/Si 比的硼硅酸盐玻璃有利于  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的扩散和形成  $\text{CsPbBr}_3$  量子点超晶格。

## 2.2 激光辐照法

激光辐照法是近几年新兴的制备钙钛矿纳米晶复合玻璃的方法,利用钙钛矿纳米晶固有的离子特性和较低的形成能,通过飞秒激光辐照对特定的区域进行热处理析出相应的纳米晶,同时,还可以通过热退火分解生成的纳米晶,达到“擦除”的效果。因此,利用该技术制备的钙钛矿纳米晶复合玻璃在大容量光学数据存储、信息加密和 3D 艺术等领域具有潜在的应用。2020 年,邱建荣教授团队<sup>[41]</sup>利用 3D 激光打印技术在氧化物玻璃基体中实现了  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的可逆原位形成。通过将聚焦的飞秒激光束在 XYZ 的 3D 空间移动,能够可控地制备具有不同纳米晶结构的复合玻璃,如图 6 所示。这种制备工艺的高空间分辨率是通过激光焦点处原子的快速重新分布实现的。此外,钙钛矿量子点受到无机玻璃基质的良好保护,具有较高的稳定性,使得这种写入和擦除模式可以重复多次。研究发现,较长的曝光时间会产生更多的晶核,而较高的晶核密度使得形成纳米晶的尺寸较小。此外,脉冲频率和退火时间也会对复合玻璃的荧光强度产生影响。最近,该研究团队发现飞秒激光的热积累效应有可能在局部区域产生独特的温度梯度,从而有利于纳米晶在玻璃中原位成核/稳定生长<sup>[42]</sup>。因此,该团队通过利用飞秒激光诱导的高非平衡态和快速冷却产生的强残余应力<sup>[43]</sup>,有效提高了在玻璃中析出的发

光相  $\text{CsPbI}_3$  量子点的稳定性,制备得到在深红光区域发光且内量子效率达到 23% 的  $\text{CsPbI}_3$  量子点玻璃<sup>[44]</sup>。然而,遗憾的是,研究人员在辐照区域的中心观察到空洞状结构,这可能是由于激光聚焦点周围大量等离子体快速膨胀而形成的纳米裂纹、纳米孔或密度较小的结构<sup>[45]</sup>。因此,在飞秒激光处理的过程中焦点区域会出现裂纹,折射率会发生改变,导致玻璃的性能下降。同时,飞秒激光辐照法所需仪器精度高,操作要求精确,难以降低成本,限制了其工业化应用。

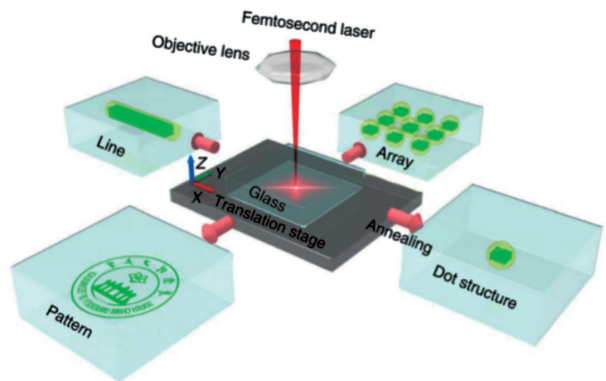


图 6 利用飞秒激光辐照技术制备纳米晶复合玻璃示意图,绿色方块代表玻璃内部形成的发光  $\text{CsPbBr}_3$  量子点<sup>[41]</sup>。

Fig. 6 Schematic of the femtosecond laser writing system for sample fabrication. The green blocks represent the luminescent  $\text{CsPbBr}_3$  QDs formed inside the glass<sup>[41]</sup>.

## 2.3 力致/水致晶化法

除了利用热动力使钙钛矿纳米晶从玻璃基体中析出,研究人员最近还发现机械刺激或化学刺激也可作为新的途径制备钙钛矿纳米晶复合玻璃。王元生教授团队<sup>[46]</sup>在 2019 年首次探索了一种新型的全无机机械响应玻璃,建立了力和发光性能之间的关系,实现了动力可视化。研究发现,采用熔融淬火法制备的前驱体磷酸盐玻璃透明且在 365 nm 紫外光照射下并不发光,但在破碎的裂缝截面处观察到明亮的光或在研磨后整体发出明亮的光,如图 7(a) ~ (b) 所示。研究团队进一步利用共聚焦激光扫描显微镜对  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶复合玻璃破碎后的断裂截面进行扫描,发现在 488 nm 激发下,随着 z-焦点的加深,玻璃截面的不同部位可观察到明亮的绿光,且绿光主要在具有特殊断口形貌的区域检测到,如图 7(d) ~ (l) 所示,表明  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的晶化主要发生在应力集中

区域, 这为应力诱导玻璃析晶机理提供了有利的证明。鉴于 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶析晶的退火温度应该在 220 °C 以上, 但是玻璃的破裂在很短的时间内不可能达到这么高的温度, 因此认为断裂能是促

进玻璃析晶的主要原因。其次, 研究发现只有当局部应力超过一定值时才会致使玻璃析晶, 且玻璃网络的解聚在一定程度上影响析晶过程, 力致晶化过程发生在一定的玻璃成分范围内。

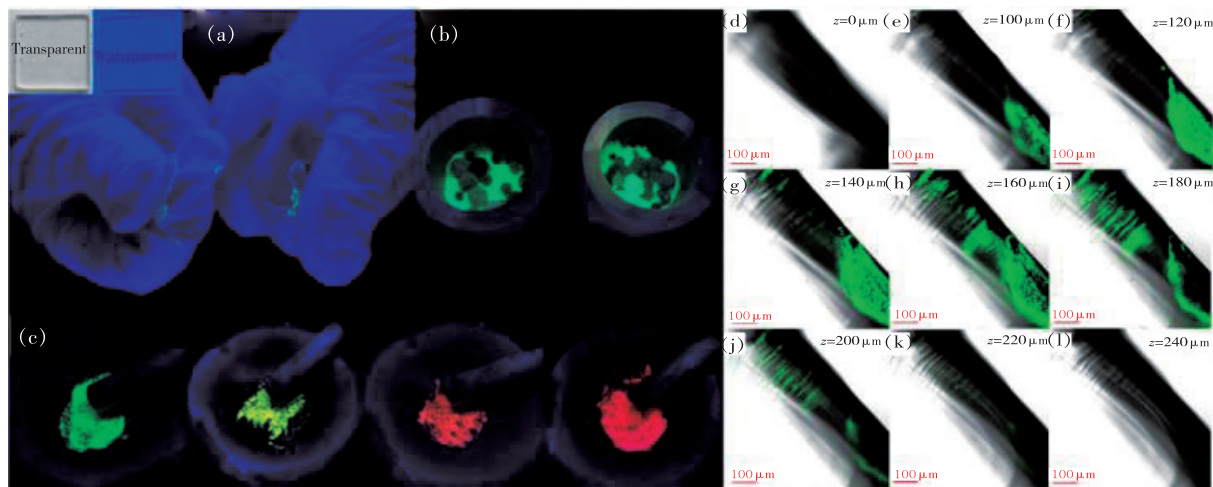


图 7 (a) ~ (c) 玻璃的力致晶化发光现象; (d) ~ (l) 不同聚焦深度的玻璃断裂截面上的共聚焦激光扫描显微图像<sup>[46]</sup>。  
Fig. 7 (a) - (c) Mechanoluminescence phenomena of perovskite nanocrystals embedded glass. (d) - (l) CLSM images on the fracture cross section of perovskite nanocrystals embedded glass with different focus depth<sup>[46]</sup>.

该研究团队认为机械力一方面破坏玻璃网络的 P—O—P 键合, 为 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的成核和生长提供能量; 另一方面增加了玻璃组分之间的接触概率, 从而避免了结晶时结构单元的长程迁移。由于所研究的玻璃体系具有松散的网状结构和适当的非晶态相分离结构, 因而具有较强的结晶倾向<sup>[47-48]</sup>。此外, CsPbBr<sub>3</sub> 的离子性质也有利于力

致晶化, Br<sup>-</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Cs<sup>+</sup> 的快速离子交换可以在玻璃表面产生大量的 CsPbBr<sub>3</sub> 核<sup>[3]</sup>, 通过快速消耗玻璃基体中的 Br、Pb 和 Cs 源, 从而限制晶体生长。基于此, 他们得出应力诱导玻璃析晶机理, 如图 8 所示。此后, 该研究团队通过调控卤素的种类与含量, 进一步扩大了钙钛矿纳米晶复合玻璃的荧光光谱调控范围。

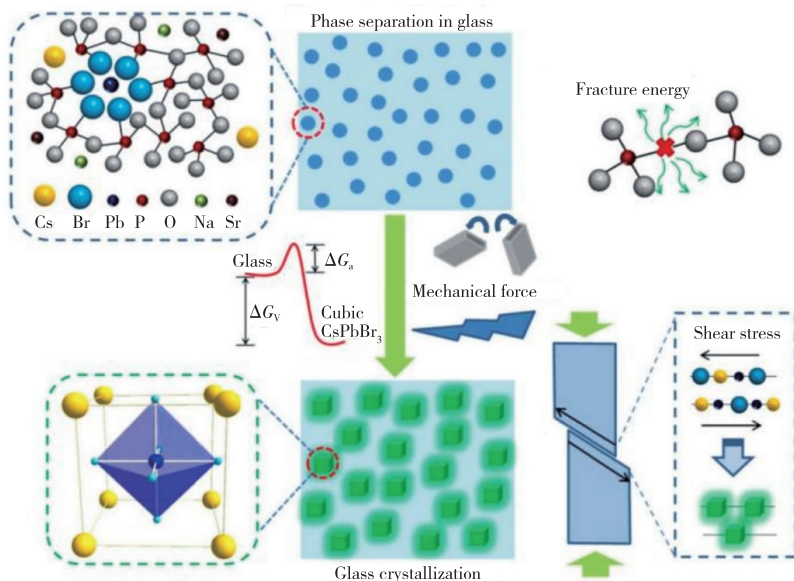


图 8 应力诱导玻璃结晶的机理示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of the stress-induced glass crystallization mechanism in perovskite nanocrystals embedded glass<sup>[46]</sup>

除了研究发现  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的析晶与外部应力引起的 P—O—P 键断裂有关外,2020 年,Zhang 等<sup>[49]</sup>还提出与磷酸盐玻璃的特殊网络结构有关。该团队设计了一种组分为  $(75\% - X)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - X\text{Pb}_2\text{O}_3 - 25\%(\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{PbBr}_2 - \text{NaBr})$  的玻璃,从表 1 可以看到,可形成玻璃的  $X$  范围较宽,而力致晶化现象发生在  $5 < X < 10$  范围内。一般来说,晶体相更容易在松散的网络结构中产生。但从实验得知,力致晶化现象也同样发生在稳定的玻璃结构( $X = 10$ )中。研究者们认为这得益于玻璃网络中  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的加入,破坏了一些桥连氧键(如图 9(b))。同时,P—O—P 的键长和键角也会发生相应的变化,形成疏松的磷酸盐玻璃网状结构。因此,玻璃网络结构中的化学键在机械力作用下更容易被破坏,如图 9(d),使  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  可在松散的网络结构内自由移动,具有较强的结晶倾向。

表 1 纳米晶复合玻璃的相关性能<sup>[49]</sup>

Tab.1 Some properties of the nanocrystal embedded glass<sup>[49]</sup>

$\text{Pb}_2\text{O}_3$ content/%	Glass forming ability	Mechanical luminescence	Density/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$X = 0$	Yes	No	3.316
$X = 2$	Yes	No	3.611
$X = 5$	Yes	Yes	4.041
$X = 7$	Yes	Yes	4.372
$X = 10$	Yes	Yes	4.678
$X = 12$	No	—	—

此外,磷酸盐玻璃容易吸收水分,水分能够水解桥氧键,破坏磷酸盐玻璃的网络结构,降低结晶活化能。2020 年,陈大钦教授团队<sup>[50]</sup>另辟蹊径,在低熔点玻璃中水诱导合成了  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 纳米晶,探索了一种新的水致晶化制备纳米晶复合玻璃的技术(如图 10(a))。以  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶为例,水致晶化机理如图 10(b) 所示。当空气中的水分子与玻璃表面接触时,水分子破坏 P—O—P 键,形成以羟基端的两个链端,使得磷酸盐玻璃的网络结构解聚,活化能降低。同样地, $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的离子性质有利于卤化物阴离子的高迁移率<sup>[1]</sup>, $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Br}^-$  自发聚集结晶形成  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶。该研究团队进一步调整原组分中卤素的组成,利用水致晶化法还得到了覆盖整个可见光范围且发射波长可调的  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶

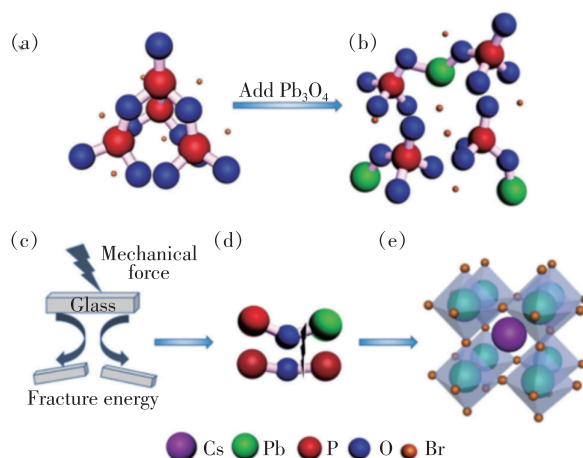


图 9 (a) 纯磷酸盐玻璃网状结构示意图;(b) 加入  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  后的磷酸盐玻璃网状结构示意图;(c) 对玻璃表面施加外力;(d) P—O—Pb 和 P—O—P 键在外力作用下断裂;(e) 在玻璃表面获得  $\text{CsPbBr}_3$  量子点<sup>[49]</sup>。

Fig.9 (a) Schematic diagram of pure phosphate glass network structure. (b) Schematic diagram of phosphate glass network structure after adding  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . (c) Applying an external force on the surface of the glass. (d) P—O—Pb and P—O—P bonds are broken under the action of an external force. (e)  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots are obtained on the surface of the glass<sup>[49]</sup>.

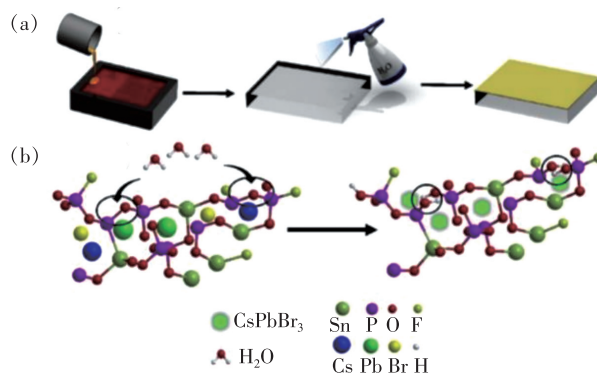


图 10 (a)  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶复合玻璃制备工艺示意图;(b) 水诱导析晶机理图<sup>[50]</sup>。

Fig.10 (a) Schematic illustration of the preparation process of  $\text{CsPbBr}_3$  QDs. (b) Possible surface crystallization process of  $\text{CsPbBr}_3$  in tin fluorophosphate glass by water-induced<sup>[50]</sup>.

复合玻璃。Zhang 等<sup>[8]</sup>在测定力致晶化纳米晶复合玻璃的水稳定性时,发现其发光强度随着浸泡时间的延长而增加,这将力致晶化与水致晶化完美地联系在一起。



力致/水致晶化是一种简单、节能的制备钙钛矿纳米晶复合玻璃的方法,这种方法可以在不使用有害溶剂、复杂的有机金属试剂和配体的情况下生产克级数量的钙钛矿纳米晶复合玻璃。但是,这种方法仍存在一系列问题。其一,物理稳定性相对较差。2019 年,Zhang 等<sup>[51]</sup>比较了熔融淬灭自结晶玻璃(不进一步热处理)、以热处理控制结晶玻璃和力致晶化玻璃这三种不同方法得到的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿纳米晶复合玻璃的稳定性,发现

玻璃中自晶化形成的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃具有优越的抗热冲击率和良好的环境耐久性,而通过力致晶化制备的样品物理稳定性相对较差(如图 11 黑色线)。其二,因为力致晶化少不了外力的作用,所得样品其外观均比较粗糙,并且多以粉末的形式存在,这同样限制了力致晶化在块体玻璃上的应用。更为重要的是,力致/水致晶化目前所基于的基底材质均为磷酸盐玻璃,并不适用于其他的玻璃材质,具有较大的局限性。

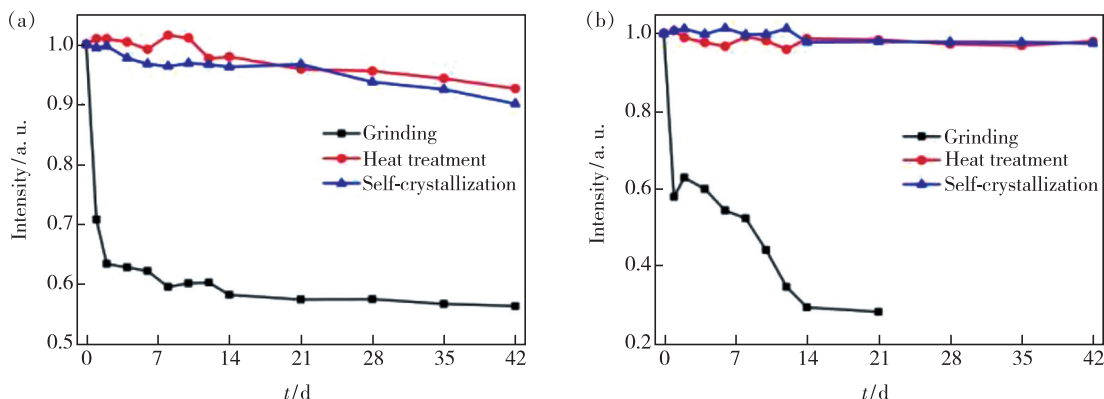


图 11 三种不同方法得到的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿复合玻璃物理稳定性测试。(a) 365 nm 8 W 紫外灯辐照;(b) 150 °C 处理<sup>[51]</sup>。

Fig. 11 Physical stability measurements of CsPbBr<sub>3</sub> QDs@ glass prepared via different crystallization routes. (a) 365 nm UV lamp(8 W) irradiation. (b) Holding at 150 °C<sup>[51]</sup>.

### 3 钙钛矿纳米晶复合玻璃的应用

#### 3.1 LED 照明领域

钙钛矿纳米晶复合玻璃兼具纳米晶优异的发光性能和玻璃基质优异的稳定性,尤其适合作为白光 LEDs 的光转换材料<sup>[35]</sup>。据报道,CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿复合玻璃能显著提升发光稳定性。例如,在水下放置 30 d 后荧光强度衰减不到 2%,组成的 LED 器件可在 50 h 连续工作状态下保持荧光强度几乎不变;而没有玻璃基质封装的钙钛矿 LED 器件荧光性能下降非常快,工作 50 h 后衰减 60%<sup>[52]</sup>。

实现钙钛矿荧光粉体光谱可调以解决白光 LED 显色和色温问题是目前最主流的方式,其中以阴离子组分调节<sup>[25,27-28,33,52-53]</sup>和离子掺杂<sup>[54-57]</sup>最为常见。基于 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 三种阴离子元素的组分调节可实现钙钛矿玻璃的光谱调节,是组装高显指、低色温、高流明效率的白光 LED 最有效率的方式之一。赵修建教授团队<sup>[29]</sup>利用 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃组装得到发光效率高达 118 lm/W、外量子产率为 28.14% 的绿光 LEDs。该团队进一步以 CsPbBr<sub>2</sub> 纳米晶复合玻璃作为光转换材料的红色组分,通过贴片式层层组装得到发光效率为 50 ~ 60 lm/W、外量子产率为 20% ~ 25% 的白光 LEDs。陈大钦教授认为钙钛矿在玻璃基质中存在频繁的重吸收效应是低发光效率低的主要原因,并利用物理稀释的方法证实了该猜测<sup>[58]</sup>。如何解决重吸收效应是未来钙钛矿纳米晶复合玻璃首要面临的问题。离子掺杂是另一条调控发射波长的路径,利用大的斯托克斯效应或许可以部分解决重吸收问题。向卫东教授团队<sup>[55-56]</sup>通过传统的熔融淬灭法引入 Zn<sup>2+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 等离子分别实现了流明效率为 70.1 lm/W 和高显指、低色温(CRI:82.6, CCT:4 455 K)的离子掺杂钙钛矿纳米晶复合玻璃。同时,该研究团队也利用能量共振转移双掺杂 Tb<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 离子实现了显指为 85.7、色温为 4 945 K 以及流明效率为 63.21 lm/W 的白光 LED<sup>[57]</sup>。张军杰教授团队<sup>[54]</sup>通过掺杂 Eu 离子制备了具有可调谐发光特性的钙钛矿纳米晶复合玻璃材料。研究发现,当 Eu 离子取

W、外量子产率为 28.14% 的绿光 LEDs。该团队进一步以 CsPbBr<sub>2</sub> 纳米晶复合玻璃作为光转换材料的红色组分,通过贴片式层层组装得到发光效率为 50 ~ 60 lm/W、外量子产率为 20% ~ 25% 的白光 LEDs。陈大钦教授认为钙钛矿在玻璃基质中存在频繁的重吸收效应是低发光效率低的主要原因,并利用物理稀释的方法证实了该猜测<sup>[58]</sup>。如何解决重吸收效应是未来钙钛矿纳米晶复合玻璃首要面临的问题。离子掺杂是另一条调控发射波长的路径,利用大的斯托克斯效应或许可以部分解决重吸收问题。向卫东教授团队<sup>[55-56]</sup>通过传统的熔融淬灭法引入 Zn<sup>2+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 等离子分别实现了流明效率为 70.1 lm/W 和高显指、低色温(CRI:82.6, CCT:4 455 K)的离子掺杂钙钛矿纳米晶复合玻璃。同时,该研究团队也利用能量共振转移双掺杂 Tb<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 离子实现了显指为 85.7、色温为 4 945 K 以及流明效率为 63.21 lm/W 的白光 LED<sup>[57]</sup>。张军杰教授团队<sup>[54]</sup>通过掺杂 Eu 离子制备了具有可调谐发光特性的钙钛矿纳米晶复合玻璃材料。研究发现,当 Eu 离子取

代  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿纳米晶中 Pb 的晶格位置,可形成蓝色发光的  $\text{CsEuBr}_3$  纳米晶;同时,通过控制热处理温度,还可以观察到  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的绿色发光和  $\text{Eu}^{3+}$  在玻璃基质中的红色发光。虽然通过掺杂发光离子可实现多色发光,但不同波段的发光强度难以单一化调节。因此,利用钙钛矿纳米晶复合玻璃组装白光 LEDs 时,研究者们通常需要结合商用荧光粉以提高白光 LEDs 的显色指数<sup>[59]</sup>。此外, $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  复合物也已被报道

用于光谱的微调,用作构筑白光 LED<sup>[37,60]</sup>。

### 3.2 显示、激光领域

钙钛矿纳米晶复合玻璃不再局限于白光照明领域,目前已探索出更多元化的应用,比如促进光合作用的植物生长<sup>[53,61]</sup>、背光显示<sup>[52,58]</sup>以及上转换激光<sup>[18]</sup>等用途。向卫东团队<sup>[61]</sup>首次报道了紫外芯片结合荧光粉应用于植物生长的辐照器件,如图 12 所示。该研究团队<sup>[18]</sup>还发明了具备上转换发光性能的  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶复合玻璃,其在 800

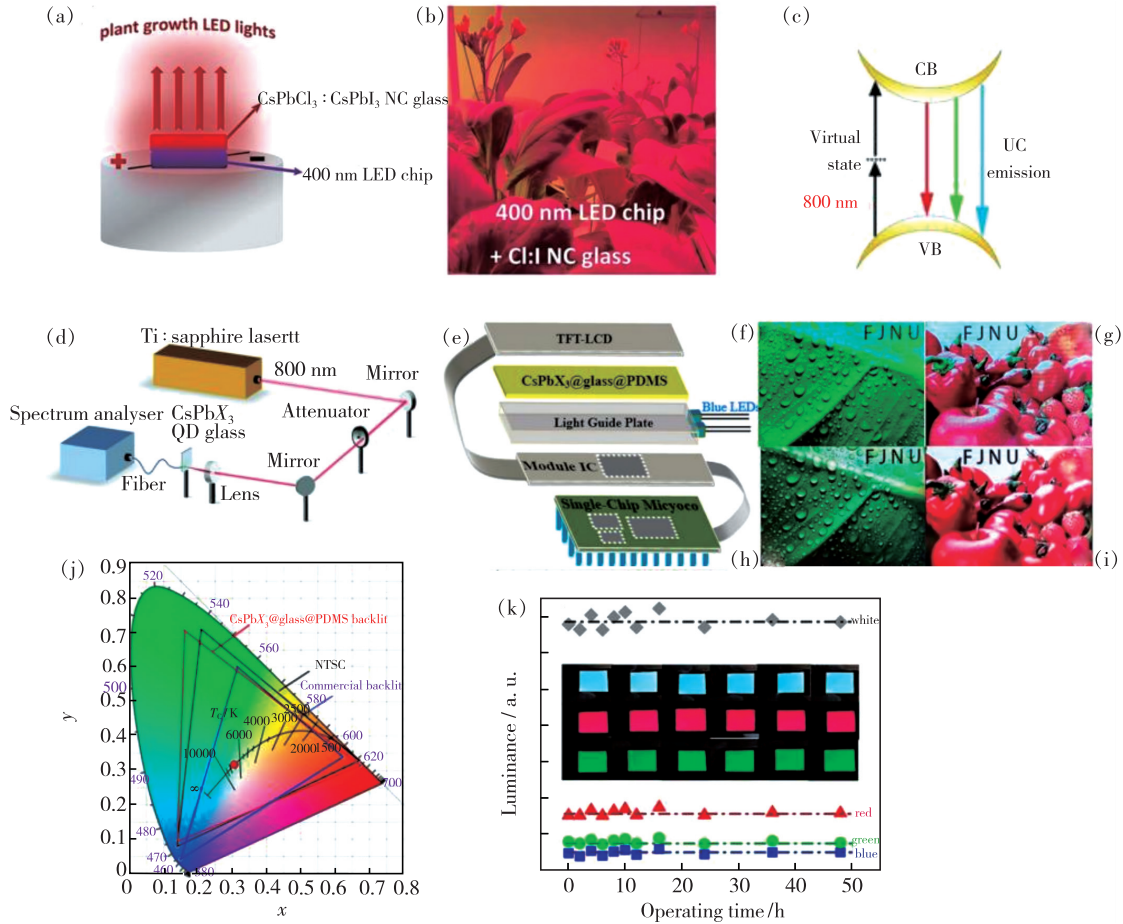


图 12 (a) 由  $\text{CsPbCl}_3:\text{CsPbI}_3$  纳米晶复合玻璃层与 400 nm 蓝光芯片组装的 LED 器件示意图; (b) 点亮 LED 下室内植物栽培的照片<sup>[56]</sup>; (c)  $\text{CsPbX}_3$  量子点玻璃在 800 nm 飞秒激光激发下的上转换发光机理图; (d) 激光器实验装置示意图<sup>[62]</sup>; (e) LCD 装置的结构示意图; 具有商用背光单元 ((f) ~ (g)) 和  $\text{CsPbX}_3$ @玻璃@PDMS 薄膜背光单元 ((h) ~ (i)) 的 LCD 屏幕的显示性能; (j) 商业屏幕 (蓝线)、 $\text{CsPbX}_3$ @玻璃@PDMS 薄膜 (红线) 和 NTC 1953 标准 (黑线) 在 CIE 图中的色域; (k) 连续工作 48 h LCD 设备的亮度变化<sup>[59]</sup>。

Fig. 12 (a) Schematic illustration of a prototype LED device obtained by coupling a  $\text{CsPbCl}_3:\text{CsPbI}_3$  NC glass layer and 400 nm LED chip. (b) Photograph of indoor plant cultivation under the prototype device<sup>[56]</sup>. (c) Schematic diagram mechanism for the UC emission process of  $\text{CsPbX}_3$  QD glass under 800 nm fs pulsed laser excitation. (d) Schematic diagram of the experimental setup for the UC emission<sup>[62]</sup>. (e) Schematic illustration of LCD device structure using the as-prepared backlight unit. Display performance of LCD screen with commercial backlight unit ((f) - (g)) and  $\text{CsPbX}_3$ @glass@PDMS film backlight unit ((h) - (i)). (j) Color gamut of the commercial screen (blue line), the  $\text{CsPbX}_3$ @glass@PDMS film screen (red line) and NTC 1953 standard (black line) in the CIE diagram. (k) Variation of luminance of LCD devices with continuous operating times up to 48 h<sup>[59]</sup>.

nm 飞秒激光激发下发光光谱在 420 ~ 711 nm 范围内可调, 有利于实现自发辐射放大, 可用于组装超稳定的多色激光器。陈大钦教授团队通过将熔融热处理法制备的  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿量子点玻璃破碎后与 PDMS 膜复合制备得到发光性能优异的柔性膜。玻璃基质的存在增强了钙钛矿量子点的稳定性, 且量子点玻璃通过研磨这一物理稀释的方法消除了内部过滤效应, 使柔性膜表现出量子点玻璃的本征发光性能。因此, 利用该柔性玻璃制备得到的背光 LCD 色度空间可达到商业 LCD 的 152% 以及 NTSC 的 103%<sup>[58]</sup>。王元生教授团队以力致晶化的钙钛矿纳米晶复合玻璃与  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ :

$\text{Mn}^{4+}$  荧光粉复合制备得到 103.1% NTSC 超宽色域的 LCD 器件<sup>[51]</sup>。

### 3.3 检测、防伪领域

基于独特的力致晶化机理, 王元生教授团队<sup>[46,63]</sup> 拓宽了  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶复合玻璃的应用范围。他们除解释了应力诱导玻璃结晶的机理外, 还展示了其在力传感器和  $\text{Pb}^{2+}$  检测中的独特应用。通过使用自制的测力法设备, 研究团队观察到 365 nm 激发下生成的绿色光, 明确了摩擦力 ( $f$ ) 和发光强度 ( $I$ ) 之间的关系, 如图 13(a)、(b) 所示。研究发现  $f$  和  $I$  之间很好地遵循了线性关系, 说明纳米晶复合玻璃具有定量表述动力可视化的潜力。

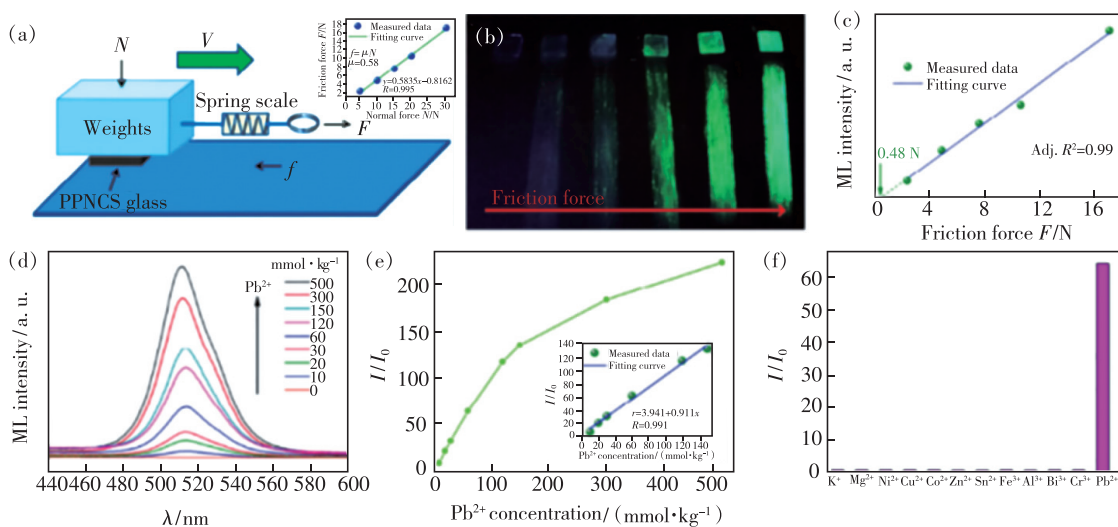


图 13 (a) 自制摩擦力测量装置原理图; (b) 复合玻璃以恒定速度 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) 沿直线运动相同距离后, 在不同摩擦力作用下的发光照片及运动轨迹; (c) 测得的发光强度与摩擦力的关系图; (d) 相同条件下, 不同含量的纳米晶复合玻璃与  $\text{PbF}_2$  混合物研磨后的发光光谱; (e) 相对发光强度 ( $I/I_0$ ) 与  $\text{Pb}^{2+}$  含量 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) 的关系; (f) 复合玻璃探针针对不同金属离子的发光响应, 表明其对  $\text{Pb}^{2+}$  具有较高的选择性<sup>[46]</sup>。

Fig. 13 (a) Schematic illustration of the setup to measure the friction force. (b) Luminescent photographs of the PPNCS glass and their moving trails upon different friction force after travelling the same distance along straight line at constant velocity ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ). (c) Plot of measured ML intensity versus friction force. (d) ML spectra of the mixtures of PNCS glass and  $\text{PbF}_2$  at various content after grinding under the same condition. (e) Dependence of the relative ML intensity ( $I/I_0$ ) versus the  $\text{Pb}^{2+}$  content ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ). (f) Luminescence response of the composite glass probe to different metal ions<sup>[46]</sup>.

此外, 基于相同的应力诱导玻璃结晶机理, 采用等量  $\text{NaBr}$  代替  $\text{PbBr}_2$  可用于  $\text{Pb}^{2+}$  的检测。图 13(d) 为相同条件下玻璃与  $\text{PbF}_2$  混合物研磨后的力致晶化发光光谱。我们可以观察到, 随着  $\text{Pb}^{2+}$  含量的增加, 力致晶化强度增大。图 13(e) 绘制了相对发光强度 ( $I/I_0$ ) 与  $\text{Pb}^{2+}$  含量之间的关系, 其中检测限确定为  $5.3 \times 10^{-6}$ 。与其他环境相关金属离子的力致晶化响应相比, 纳米晶复合

玻璃对  $\text{Pb}^{2+}$  具有较高的选择性, 如图 13(f) 所示。结果表明, 所制备的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶复合玻璃在力传感器和  $\text{Pb}^{2+}$  检测方面具有潜在的应用前景。

水致晶化的  $\text{CsPbX}_3$  纳米晶复合玻璃的独特性能使其在防伪和安全性方面得以应用。将前驱体玻璃装入模具或将玻璃粉末分散到有机溶剂中, 通过手工喷涂或印刷的方式印刷在不同的基材上。玻璃在潮湿的环境下几秒钟就会变色, 在



紫外线照射下会呈现出明亮的颜色。以不同卤素制备的玻璃为前体,还可获得彩色的图案,如图 14 所示<sup>[49]</sup>。另外,研究者们还将上转换材料与 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃结合,通过调整玻璃中的卤素成分并选择不同的激发模式(UV、NIR 或两者同时激发),使得复合材料产生可调谐的组合发光。陈大钦教授团队<sup>[64]</sup>通过丝网印刷法验证了这种复合材料可实现的防伪图案(如图 15)。这些防伪图案在水中保存 30 d,其发光性能保持良好,无明显损失。这些发现证实了所设计的水致晶化 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶复合玻璃在高级防伪和高

容量信息加密方面的巨大应用前景,并为开发先进的纳米晶光电材料提供了新的思路。

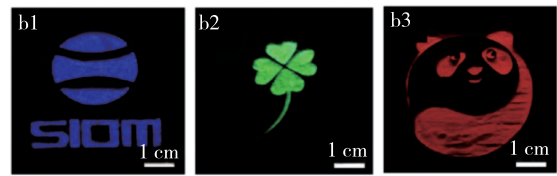


图 14 加湿器喷雾处理后在紫外线下玻璃粉末的发光图案<sup>[50]</sup>

Fig. 14 Patterns produced by depositing the glass powders on a wood substrate after humidifier spray treatment under UV light ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )<sup>[50]</sup>

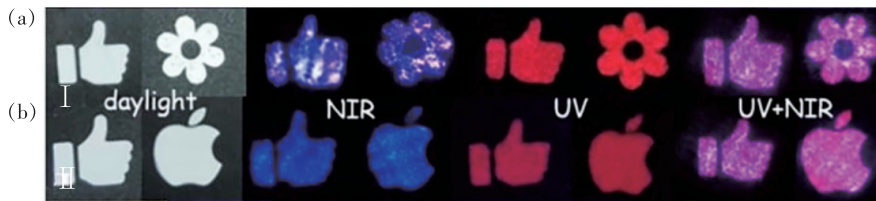


图 15 (a) Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>@ glass 粉末与 CsPbBr<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub> NCs@ glass 粉末的混合物; (b) Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>@ glass 粉末与 CsPbBr<sub>0.6</sub>I<sub>2.4</sub> NCs@ glass 粉末的混合物分别在不同激发模式下(从左到右:日光、NIR、UV、UV + NIR)的图案照片<sup>[64]</sup>。

Fig. 15 (a) A series of luminescent photographs made by the mixtures of Tm: KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>@ glass powder and CsPbX<sub>3</sub>Pe NCs@ glass powder ( $X_3 = \text{Br}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ ). (b)  $X_3 = \text{Br}_{0.6}\text{I}_{2.4}$  under simultaneous excitation (from left to right: daylight, NIR laser, UV light, UV light and NIR laser)<sup>[64]</sup>.

## 4 总结与展望

全无机钙钛矿纳米晶复合玻璃兼具钙钛矿纳米晶发光效率高、光谱可调等优异的发光性能以及玻璃的高透过率及物化稳定性,目前已被广泛研究并应用于 LED 照明、激光、显示、检测、防伪等领域。本文重点介绍了钙钛矿纳米晶复合玻璃的制备方法,如熔融热处理法、激光辐照法、力致晶化法等,以及其在光电领域的应用。尽管钙钛矿纳米晶复合玻璃的研究已经取得了明显进展,但仍有许多问题有待解决,主要包括<sup>[65]</sup>:(1)如何有效地设计和制备具有目标结构的钙钛矿纳米晶复合玻璃。(2)如何在同一玻璃基质中复合多元发光体系并保持不同发光体的高发光效率?避免原子扩散和抑制不同发光体之间的能量转移是制备多色显示和高显指白光 LEDs 用高性能发光玻璃的主要研究方向。(3)如何驱动发光离子进入目标相并控制发光离子的价态。研究发光离子的晶体环境和钙钛矿纳米晶在玻璃体内的分布状况,有助于提高钙钛矿纳米晶复合玻璃的发光效率。

因此,研发能在低温下定向制备具有目标组分、结构复合玻璃的制备方法有望进一步解决上述问题。例如,江莞教授团队采用多种分子筛及介孔硅基粉体为原料,结合放电等离子体烧结(SPS)技术,成功在 1 000 °C 以下得到透过率与传统熔融急冷法制备的玻璃相当的致密玻璃块体<sup>[66-67]</sup>。该研究团队进一步将介孔粉体与 Au 等纳米颗粒、YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 等纳米晶以及荧光粉复合,低温快速制备得到性能优异的发光玻璃<sup>[68-69]</sup>。尤其值得注意的是,制备得到的复合玻璃无界面反应,有效抑制了稀土离子的热迁移,保留了纳米材料原有的结构与性能<sup>[10]</sup>。此外,邱建荣教授团队以 3D 打印技术制备了一系列性能优异的发光玻璃<sup>[41,44]</sup>,且在同一样品的不同部位实现了不同的发光特性<sup>[70]</sup>。新型光功能玻璃制备工艺的开发与研究将为钙钛矿纳米晶复合玻璃的发展注入新的血液,进一步优化其性能,并为光电领域提供新的机遇。

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.20210164>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl, Br, and I}$ ): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [ 2 ] 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.
- [ 3 ] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, *et al.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5): 394-405.
- [ 4 ] CHEN J X, JIA D L, JOHANSSON E M J, *et al.* Emerging perovskite quantum dot solar cells: feasible approaches to boost performance [J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2021, 14(1): 224-261.
- [ 5 ] WANG X C, BAO Z, CHANG Y C, *et al.* Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(11): 3374-3396.
- [ 6 ] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 310-350.
- [ 7 ] MALGRAS V, HENZIE J, TAKEI T, *et al.* Stable blue luminescent  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals confined in mesoporous thin films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(29): 8881-8885.
- [ 8 ] ZHANG Q G, WANG B, ZHENG W L, *et al.* Ceramic-like stable  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystals encapsulated in silica derived from molecular sieve templates [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 31.
- [ 9 ] ZHANG C Y, LI W B, LI L. Metal halide perovskite nanocrystals in metal-organic framework host: not merely enhanced stability [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(14): 7488-7501.
- [ 10 ] LUO P L, HUANG P, WANG J C, *et al.* Controllable synthesis of glass ceramics containing  $\text{YF}_3: \text{Eu}^{3+}$  nanocrystals: well-preserved Eu and prolonged lifetime [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(5): 3089-3096.
- [ 11 ] ZHANG H, DASBISWAS K, LUDWIG N B, *et al.* Stable colloids in molten inorganic salts [J]. *Nature*, 2017, 542(7641): 328-331.
- [ 12 ] HE M L, CHENG Y Z, SHEN L L, *et al.* Mn-doped  $\text{CsPbCl}_3$  perovskite quantum dots (PQDs) incorporated into silica/alumina particles used for WLEDs [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 448: 400-406.
- [ 13 ] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.*  $\text{CsPbBr}_3$  QD/ $\text{AlO}_x$  Inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(36): 10696-10701.
- [ 14 ] SU M, FAN B, LI H Y, *et al.* Hydroxyl terminated mesoporous silica-assisted dispersion of ligand-free  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  nanocrystals in polymer for stable white LED [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1335-1342.
- [ 15 ] DIRIN D N, BENIN B M, YAKUNIN S, *et al.* Microcarrier-assisted inorganic shelling of lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11642-11652.
- [ 16 ] AI B, LIU C, WANG J, *et al.* Precipitation and optical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots in phosphate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, 99(9): 2875-2877.
- [ 17 ] HAN K, IM W B, HEO J, *et al.* A complete inorganic colour converter based on quantum-dot-embedded silicate glasses for white light-emitting-diodes [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(17): 3564-3567.
- [ 18 ] YUAN S, CHEN D Q, LI X Y, *et al.* *In situ* crystallization synthesis of  $\text{CsPbBr}_3$  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.
- [ 19 ] WEI Y L, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, ZHAO J. Recent advances in hybrid optical materials: integrating nanoparticles within a glass matrix [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(21): 1900702-1-34.
- [ 20 ] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, *et al.* Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2018, 97: 38-96.
- [ 21 ] DI X X, HU Z M, JIANG J T, *et al.* Use of long-term stable  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(80): 11068-11071.
- [ 22 ] LI P Z, HU C B, ZHOU L, *et al.* Novel synthesis and optical characterization of  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  quantum dots in borosilicate

- glasses [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 209:483-485.
- [23] SHAO G Z, LIU S N, DING L, *et al.*  $K_xCs_{1-x}PbBr_3$  NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 375:122031-1-8.
- [24] YUAN R R, SHEN L L, SHEN C Y, *et al.*  $CsPbBr_3:xEu^{3+}$  perovskite QD borosilicate glass: a new member of the luminescent material family [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(27):3395-3398.
- [25] LIU S J, LUO Y K, HE M L, *et al.* Novel  $CsPbI_3$  QDs glass with chemical stability and optical properties [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(4):1998-2004.
- [26] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.*  $CsPbX_3$  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.
- [27] JIANG J T, SHAO G Z, ZHANG Z L, *et al.* Ultrastability and color-tunability of  $CsPb(Br/I)_3$  nanocrystals in P-Si-Zn glass for white LEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(87):12302-12305.
- [28] LIU S J, HE M L, DI X X, *et al.* Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites ( $CsPbX_3$ ,  $X = Br, I$ ) QDs in borosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(4):4496-4499.
- [29] 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.
- [30] POLAVARAPU L, NICKEL B, FELDMANN J, *et al.* Advances in quantum-confined perovskite nanocrystals for optoelectronics [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(16):1700267-1-9.
- [31] SOETAN N, PURETZKY A, REID K, *et al.* Ultrafast spectral dynamics of  $CsPb(Br_xCl_{1-x})_3$  mixed-halide nanocrystals [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9):3575-3583.
- [32] CHEN D Q, LIU Y, YANG C B, *et al.* Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) perovskite quantum dots through fluorine doping [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37):17216-17221.
- [33] CHEN D Q, YUAN S, CHEN X, *et al.*  $CsPbX_3$  ( $X = Br, I$ ) perovskite quantum dot embedded low-melting phosphosilicate glasses: controllable crystallization, thermal stability and tunable emissions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(25):6832-6839.
- [34] LI P P, XIE W Q, 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. Alloys Compd.*, 2020, 817:153338-1-6.
- [35] XIA M L, LUO J J, CHEN C, *et al.* Semiconductor quantum dots-embedded inorganic glasses: fabrication, luminescent properties, and potential applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(2):1900851.
- [36] SHEN C Y, ZHAO Y, YUAN L, *et al.* Transition metal ion doping perovskite nanocrystals for high luminescence quantum yield [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 382:122868-1-7.
- [37] YANG B B, ZHENG F, MEI S L, *et al.* Component regulation and crystallization mechanism of  $CsPbBr_3/Cs_4PbBr_6$  perovskite composite quantum dots-embedded borosilicate glass for light emitting application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512:145655-1-9.
- [38] CAO E H, QIU J B, ZHOU D C, *et al.* The synthesis of a perovskite  $CsPbBr_3$  quantum dot superlattice in borosilicate glass [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(32):4460-4463.
- [39] ZHOU S F, GUO Q B, INOUE H, *et al.* Topological engineering of glass for modulating chemical state of dopants [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(47):7966-7972.
- [40] XU Z S, LIU X F, JIANG C, *et al.* Effect of topological structure on photoluminescence of PbSe quantum dot-doped borosilicate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(4):1508-1515.
- [41] 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.
- [42] TAN D Z, SUN X Y, WANG Q, *et al.* Fabricating low loss waveguides over a large depth in glass by temperature gradient assisted femtosecond laser writing [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 45(14):3941-3944.
- [43] HAN B N, CAI B, SHAN Q S, *et al.* Stable, efficient red perovskite light-emitting diodes by  $(\alpha, \delta)$ - $CsPbI_3$  phase engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(47):1804285-1-8.
- [44] SUN K, TAN D Z, SONG J, *et al.* Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: photoinduced thermal



- engineering and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021,9(11):2100094.
- [45] TAN D Z, SHARAFUDEEN K N, YUE Y Z, *et al.* Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: fundamentals and applications [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016,76:154-228.
- [46] XIANG X Q, LIN H, LI R F, *et al.* Stress-induced CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystallization on glass surface: unexpected mechanoluminescence and applications [J]. *Nano Res.*, 2019,12(5):1049-1054.
- [47] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61:144-215.
- [48] ZHAO J J, MA R H, CHEN X K, *et al.* From phase separation to nanocrystallization in fluorosilicate glasses: structural design of highly luminescent glass-ceramics [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016,120(31):17726-17732.
- [49] LI P P, XIE W Q, MAO W, *et al.* Luminescence enhancement of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot glasses induced by two unexpected methods: mechanical and hydration crystallization [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(2):473-480.
- [50] WANG Y J, ZHANG R L, YUE Y, *et al.* Room temperature synthesis of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots by water-induced surface crystallization of glass [J]. *J. Alloy Compd.*, 2020,818:152872-1-6.
- [51] XIANG X Q, LIN H, XU J, *et al.* CsPb(Br, I)<sub>3</sub> embedded glass: fabrication, tunable luminescence, improved stability and wide-color gamut LCD application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019,378:122255-1-7.
- [52] 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.*, 2020,398:125616-1-7.
- [53] ZHANG Z L, SHEN L L, ZHAO Y, *et al.* Coexisting CsPbCl<sub>3</sub>:CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystal glasses with high luminescence and stability [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,385:123415-1-8.
- [54] 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.
- [55] DING L, LIU S N, ZHANG Z L, *et al.* Stable Zn-doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs glasses toward an enhanced optical performance for WLED [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(17):22699-22706.
- [56] LIU J M, LIU S N, CHEN Y, *et al.* Sm<sup>3+</sup>-doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs glass: a luminescent material for potential use in lighting engineering [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(17):22688-22693.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] HE M L, CHENG Y Z, SHEN L L, *et al.* Doping manganese into CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> quantum dots glasses: dual-color emission and super thermal stability [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019,102(3):1090-1100.
- [60] ZHENG F, YANG B B, CAO P Y, *et al.* A novel bulk phosphor for white LEDs: CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> composite quantum dots-embedded borosilicate glass with high PLQY and excellent stability [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,818:153307-1-9.
- [61] LIU J M, SHEN L L, CHEN Y, *et al.* Highly luminescent and ultrastable cesium lead halide perovskite nanocrystal glass for plant-growth lighting engineering [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(43):13606-13612.
- [62] ZHANG H L, JIN M F F, LIU X D, *et al.* The preparation and up-conversion properties of full spectrum CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) quantum dot glasses [J]. *Nanoscale*, 2019,11(39):18009-18014.
- [63] ZHANG L Q, LIN H, WANG C Y, *et al.* A solid-state colorimetric fluorescence Pb<sup>2+</sup>-sensing scheme: mechanically-driven CsPbBr<sub>3</sub> nano crystallization in glass [J]. *Nanoscale*, 2020,12(16):8801-8808.
- [64] 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.*, 2020,395:125214-1-8.
- [65] HE M T, JIA J N, ZHAO J J, *et al.* Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: a review [J]. *Ceram. Int.*, 2021,47(3):2963-2980.
- [66] ZHAO Y Y, SUN S, CAI X F, *et al.* Enhancement in sintering driving force derived from *in situ* ordered structural collapse of mesoporous powders [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(10):5654-5663.
- [67] ZHANG X, YU X W, ZHOU B Y, *et al.* Sinterability enhancement by collapse of mesoporous structure of SBA-15 in

- fabrication of highly transparent silica glass [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015,98(4):1056-1059.
- [68] ZHANG X, LUO W, WANG L J, *et al.* Third-order nonlinear optical vitreous material derived from mesoporous silica incorporated with Au nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(34):6966-6970.
- [69] ZHANG X, GU S J, ZHOU B Y, *et al.* Solid-state sintering of glasses with optical nonlinearity from mesoporous powders [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016,99(5):1579-1586.
- [70] LIU C, QIAN B, NI R P, *et al.* 3D printing of multicolor luminescent glass [J]. *RSC Adv.*, 2018,8(55):31564-31567.



王连军(1974-),男,辽宁大连人,博士,教授,2002年于大连理工大学获得博士学位,主要从事光功能玻璃陶瓷材料的研究。

E-mail: wanglj@dhu.edu.cn