

文章编号: 1000-7032(2021)12-1863-09

# 白光 LED 用 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点玻璃制备及其稳定性

王 栋<sup>1</sup>, 兰月梅<sup>1</sup>, 刘 劝<sup>1</sup>, 张国星<sup>1</sup>, 吴 胜<sup>1</sup>,  
袁双双<sup>1</sup>, 张学杰<sup>2</sup>, 陈 岩<sup>1\*</sup>

(1. 五邑大学 应用物理与材料学院, 广东 江门 529020; 2. 华南农业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510642)

**摘要:** CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点 (PQDs) 在光、热、空气中会发生不同程度的降解, 导致严重的荧光猝灭, 限制了其在光电器件中的应用。本文采用传统的熔融淬火和热处理方法, 将 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 与锌硼硅酸盐玻璃复合, 成功制备了 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 复合发光材料。研究表明, CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的发射峰峰值为 520 nm, 半峰宽 (FWHM) 为 20 nm, 是一种绿光发射材料。同时该材料具有良好的光和水稳定性, 蓝光下连续照射 30 d, 发光强度仅降低了约 4%, 水中浸泡 30 d, 其发光强度仍能保持初始强度的 95%。此外, 利用 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 成功封装了白光 LED 器件, 说明该材料在照明和显示领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** CsPbBr<sub>3</sub>; 钙钛矿量子点; 锌硼硅酸盐玻璃; 白光 LED 器件

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210268

## Preparation and Stability of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots Glass for White LED

WANG Dong<sup>1</sup>, LAN Yue-mei<sup>1</sup>, LIU Quan<sup>1</sup>, ZHANG Guo-xing<sup>1</sup>,  
WU Sheng<sup>1</sup>, YUAN Shuang-shuang<sup>1</sup>, ZHANG Xue-jie<sup>2</sup>, CHEN Yan<sup>1\*</sup>

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. School of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ychen08@163.com

**Abstract:** CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots (PQDs) will degrade in different degrees in light, heat and air, which limits their application in optoelectronic devices. In this paper, the CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass was successfully prepared by traditional melting quenching and heat treatment methods, in which CsPbBr<sub>3</sub> PQDs and zinc borosilicate glass were composited. The results show that the CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass is a kind of green emission material peaked at 520 nm with a half peak width (FWHM) of 20 nm. At the same time, the material has good light and water stability. After continuous irradiation under blue light for 30 d, the emission intensity is only reduced by about 4%. After soaking in water for 30 d, the emission intensity can still maintain 95% of its initial intensity. In addition, the white LED device is successfully encapsulated by the composite, which shows that the material has potential application in the field of lighting and display.

**Key words:** CsPbBr<sub>3</sub>; perovskite quantum dots; zinc borosilicate glass; white LED

收稿日期: 2021-08-19; 修订日期: 2021-09-07

基金项目: 广东省普通高校重点领域专项(2021ZDZX1022); 广东省高校创新团队项目(2021KCXTD042)资助

Supported by Special Projects in Key Fields of Guangdong Universities(2021ZDZX1022); Guangdong Provincial College Innovation Team Project(2021KCXTD042)

## 1 引 言

全无机铯铅卤化物 ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 钙钛矿量子点 (PQDs) 作为一种新型的纳米材料, 具有光致发光量子产率高 (PLQY, 高达 90%)、半峰宽窄 (FWHM, 20 nm)、波长可调 (400 ~ 800 nm)、带隙可控等优点<sup>[1-3]</sup>, 在发光二极管、显示器、可见光通信、太阳能电池和光电探测器等领域具有广泛的应用<sup>[4-7]</sup>。然而, 混合两种不同组分的钙钛矿, 发生快速的离子交换反应, 发光颜色也会产生变化。此外,  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 容易受到光照、温度和湿度的影响而降解, 说明其环境稳定性较差<sup>[8-10]</sup>。对于一个实用的器件而言, 它们将不可避免地接触到空气, 因此, 如何提高钙钛矿量子点的稳定性已成为目前研究的热点之一。

研究人员开发出了多种提高钙钛矿量子点稳定性的方法, 例如离子掺杂、配体钝化、表面包覆<sup>[11-14]</sup>。虽然适当的离子掺杂可以改善 PQDs 的稳定性, 但同时也会对 PQDs 的结构产生影响。吸附在 PQDs 表面的配体是动态平衡的, 很容易受有机溶剂的影响而“脱离”PQDs, 引发团聚, 从而导致量子效率降低<sup>[15]</sup>。对于表面包覆而言, 致密的高分子框架通常可以提高  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的耐水性能, 但是由于氧气在高分子中的高扩散速率会导致较差的空气稳定性。而大多数无机材料都是非常稳定的, 因此, 众多研究者选择使用无机氧化物如  $\text{SiO}_2$  等对  $\text{CsPbX}_3$  PQD 进行包覆<sup>[16-19]</sup>。

玻璃是一种具有高热稳定性和化学稳定性的无机材料, 在提高钙钛矿量子点稳定性方面具有广泛的应用<sup>[20-27]</sup>。硅酸盐玻璃因其资源广泛、价格低廉、化学稳定性好的优势, 研究人员对其研究较为深入。锌硼硅酸盐玻璃是常见的硅酸盐玻璃之一, 其组分  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  都是玻璃网络形成体,  $\text{SiO}_2$  是架状结构,  $\text{B}_2\text{O}_3$  是层状结构, 由于只含  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  形成的玻璃容易分相, 因此需要加入 ZnO 作为网络外体, 促进硼氧由三角体向四面体转变, 从而形成透明的微晶玻璃。为了使  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 更容易从玻璃中析出, 需加入 NaF 添加剂, 用来打破玻璃紧密的网络结构, 促进玻璃内量子点晶体的成核和生长。因此, 本文采用传统的熔融淬火和热处理方法制备  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 和锌硼硅酸盐玻璃的复合物, 从而提高了  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的稳定性。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用传统的熔融淬火和热处理方法制备  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass。首先, 称量已设计的玻璃组分 ( $11\text{ZnO}-36\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2-5\text{SrCO}_3-8\text{NaF}$ ) 和  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 组分 ( $8\text{CsCO}_3-3\text{PbBr}_2-3\text{NaBr}$ ) 并置于玛瑙研钵中研磨 20 min, 研磨混合均匀后转移到干净的氧化铝坩埚中。其次, 将盛有原料的坩埚放入已经升温至 1 200 °C 的高温炉中, 在该温度下保温 10 min 后取出坩埚, 将坩埚中的玻璃熔融液体迅速倒入已经预热好的石墨模具中, 并迅速用预热好的铜板压制成型。然后, 将压制成型的玻璃样品立即放入已经升温至 400 °C 的马弗炉中保温 3 h 退火 (可以有效消除应力), 待马弗炉温度降至室温即可得到前驱体 (Precursor glass, PG)。最后, 将 PG 置于 480 °C 的马弗炉中保温 10 h 进行热处理, 待马弗炉温度降至室温即可得到样品。将样品用砂纸打磨至表面平整且光滑无痕即可, 用于下一步的测试表征。

### 2.2 样品表征

$\text{CsPbBr}_3$  PQDs @ glass 物相测试采用荷兰 Philips 公司生产的型号为 X'Pert MPD Pro 的 X 射线衍射仪, 拉曼光谱使用 HORIBA 公司生产的型号为 LABRAM HR EVOLUTION 进行表征。样品的形貌利用德国 Zeiss 公司的 Merlin 型高分辨场发射扫描电子显微镜观察, 扫描测试的加速电压为 5 kV, 放大倍率为 2 ~ 10 k $\times$ 。样品的微观结构采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100 F 型透射电子显微镜观察。样品的发光性能和稳定性测试使用英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS980 型稳态/瞬态荧光光谱仪进行。使用杭州远方光电信息有限公司生产的 PMS-50 进行器件的光电性能测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{CsPbBr}_3$ PQDs@ glass 的物相及结构分析

如图 1 所示, PG 的 XRD 在 20° ~ 30° 只有一个宽峰, 说明 PG 是无定形的, 这是因为玻璃是非晶体。 $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 的 XRD 也呈现出非晶玻璃的无定形特性, 除此之外, 还发现图中多个与 JCPDS#54-0752 相匹配的小窄峰, 表明在新硼硅酸盐玻璃中有  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 形成。2 $\theta$  为 21.551°、

30.644°、37.767°和 43.893°时分别对应(110)、(200)、(211)和(220)晶面,并且没有检测到其他的杂峰,初步说明在锌硼硅酸盐玻璃中形成了CsPbBr<sub>3</sub> PQDs。

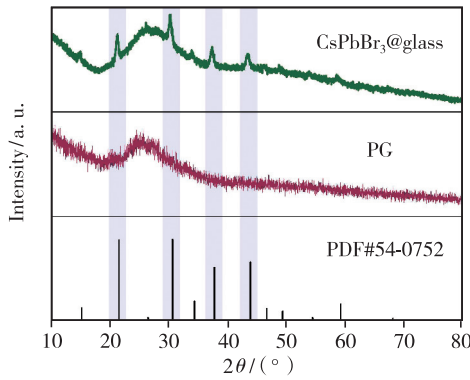


图 1 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass

为研究复合物的结构和元素组成,对 CsPb-Br<sub>3</sub> PQDs@ glass 进行了一系列的测试和分析。图 2(a) 是样品的红外光谱,图中显示了在约 447 cm<sup>-1</sup>处存在 Si—O—Si 弯曲振动峰和在约 700 cm<sup>-1</sup>处存在 B—O—B 振动峰,在 1 027 cm<sup>-1</sup>和 1 388 cm<sup>-1</sup>处分别出现了 B—O 键在[BO<sub>4</sub>]四面

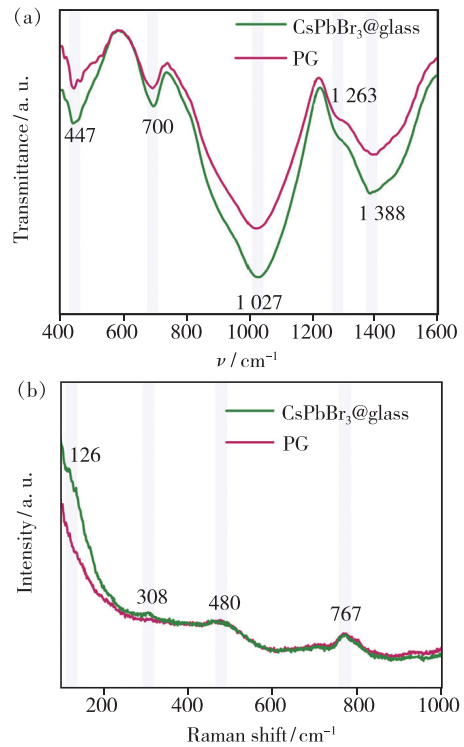


图 2 PG 和 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的红外 (a)、拉曼 (b) 光谱。

Fig.2 Infrared(a) and Raman(b) spectra of PG and CsPb-Br<sub>3</sub> PQDs@ glass

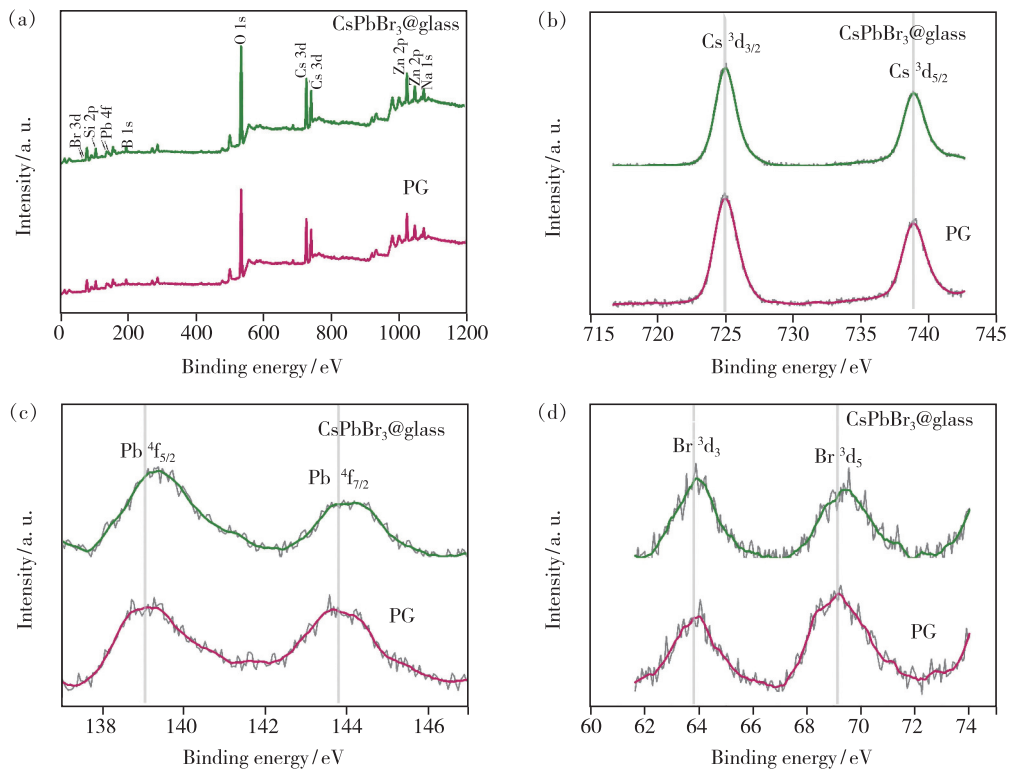


图 3 (a)PG 和 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的 XPS 谱;Cs(b)、Pb(c)、Br(d)的高分辨能谱。

Fig.3 (a)XPS of PG and CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass. High-resolution spectra of Cs(b), Pb(c), Br(d).

体和 $[\text{BO}_3]$ 三角体中的伸缩振动峰,表明玻璃网络结构是由 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 单元组成<sup>[23]</sup>。由于拉曼光谱和红外光谱可以相互补充,为进一步证明复合物的结构,我们对其进行了拉曼光谱分析。如图 2(b)所示,PG 和  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 的拉曼光谱显示在  $767\text{ cm}^{-1}$ 处存在 Si—O—Si 弯曲振动峰,在  $480\text{ cm}^{-1}$ 处存在双硼酸盐基团。以上结果再一次表明玻璃由 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 单元组成。此外,拉曼光谱中  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 在  $126\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰证明了 $[\text{Pb-Br}_6]^{4-}$ 结构单元的存在,在  $308\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰证明了  $\text{Cs}^+$ 的存在。以上数据表明锌硼硅酸盐玻璃中含有  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs,从而证明了量子点成功从锌硼硅酸盐玻璃中析出。

为了确认玻璃中的元素,我们进行了 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试。图 3(a)中全扫描能谱检测到了 Si、O、B、Zn、Na 和 Cs、Pb、Br 元素的特征峰。图 3(b)是 Cs 3d 的高分辨 XPS 能谱,结合能分别为  $725\text{ eV}$  和  $738\text{ eV}$ ,分别对应 Cs 的 $^3\text{d}_{5/2}$ 能级和 $^3\text{d}_{3/2}$ 能级;Pb 4f 的高分辨率 XPS 如图 3(c),能谱中呈现出结合能分别为  $139\text{ eV}$  和

$143.7\text{ eV}$  两个峰,对应于 Pb 的 $^4\text{f}_{5/2}$ 和 $^4\text{f}_{7/2}$ 两个能级;Br 3d 的高分辨率 XPS(图 3(d))也检测到两个峰,分别对应结合能为  $63.7\text{ eV}$  的 Br 的 $^3\text{d}_3$ 能级和结合能为  $69.2\text{ eV}$  的 Br 的 $^3\text{d}_5$ 能级。这些特征峰表明玻璃中存在  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs。以上结果再次说明,复合玻璃是由  $\text{CsPbBr}_3$  量子点及其锌硼硅酸盐玻璃组成的。

### 3.2 $\text{CsPbBr}_3$ PQDs@ glass 的形貌和微观结构分析

为了观察从锌硼硅酸盐玻璃中析出的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的形貌和微观结构,选择最佳的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 样品测试其 TEM 和 HR-TEM。图 4(a)、(b)是不同标尺下的透射电子显微镜图,从图中可以看出, $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 均匀分布在锌硼硅酸盐玻璃中。图 4(c)是  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 中  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的粒径分布直方图,平均尺寸为  $3.25\text{ nm}$ 。从图 4(d)中的高分辨透射电镜图可以清楚地观察到晶格条纹,并且晶面间距与立方相  $\text{CsPbBr}_3$ (JCPDS#54-0752)的(3 0 0)相对应(标准晶面间距为  $0.194\text{ nm}$ )。以上结果说明  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 均匀分布在锌硼硅酸盐玻璃中。

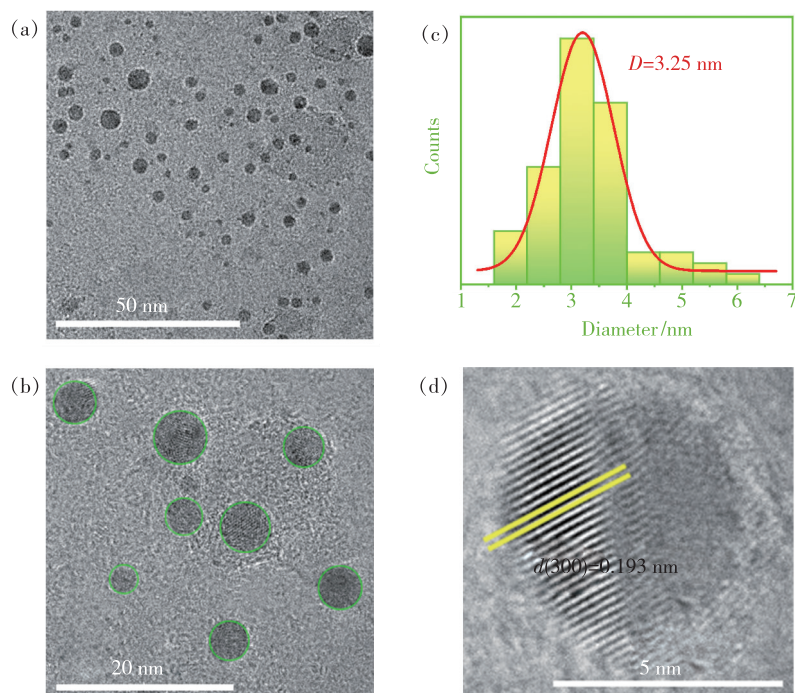


图 4 (a) ~ (b)  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 的 TEM 图;(c)  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的粒径分布直方图;(d)  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass 的 HR-TEM 图。

Fig. 4 (a) - (b) TEM image of  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass. (c) Histogram of  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs particle size distribution. (d) HRTEM image of  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs@ glass.

### 3.3 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的发光性能

为了研究 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的发光性能, 选择最佳的样品测试其 PLE, PL 光谱。图 5(a) 是 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的激发和发射光谱, 从图中可以看出 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 有宽的激发峰, 可被紫外光和蓝光激发, 发射峰位为 520 nm, FWHM 为 20 nm。图 5(b) 是在不同热处理温度下制备的样品的发射光谱, 从图

中明显可以看出, PG 样品几乎不发光。当升高热处理温度时, 钙钛矿量子点逐渐从玻璃中析出, 其发光强度也相应地提高, 当热处理温度为 480 °C 时, 发光强度最高。然而, 热处理温度继续升高, 量子点的分解速率大于生长速率, 其发光强度逐渐降低。此外, 随着热处理温度的升高, 发射光谱的峰位红移。这是由于随着析晶时间延长, 量子点继续生长造成的。

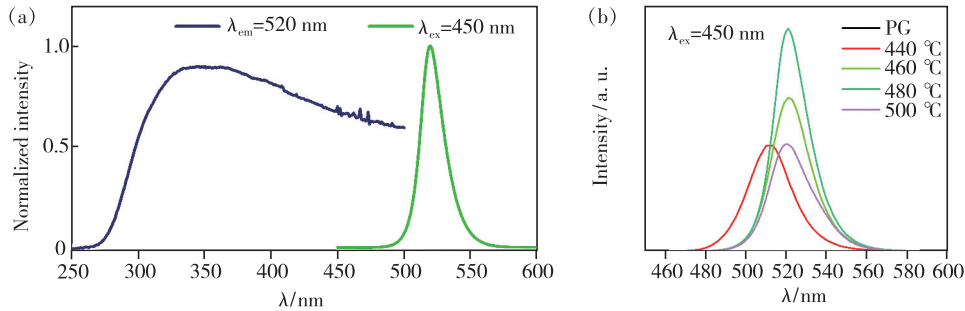


图 5 (a) CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的激发光谱和发射光谱; (b) 不同热处理温度制备的样品的发射光谱。

Fig. 5 (a) Excitation spectrum and emission spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass. (b) Emission spectra of samples prepared at different heat treatment temperatures.

### 3.4 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的稳定性

对于复合材料的稳定性, 我们首先进行了热

稳定性测试。CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 随温度变化的 PL 发射光谱如图 6(a) 所示。从图 6(b) 可以看

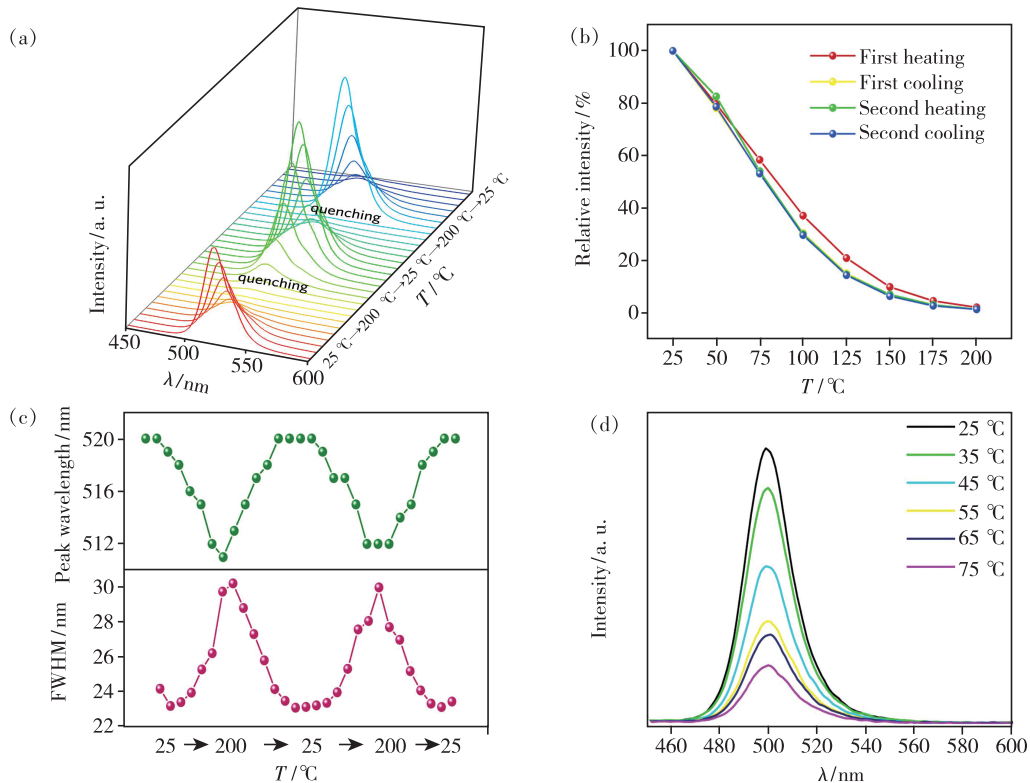


图 6 (a) CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的 PL 发射光谱; (b) PL 积分发射强度在两个加热-冷却循环中随着温度的变化; (c) FWHM 和峰值波长随温度的变化; (d) 胶体钙钛矿量子点的发光强度随温度的变化。

Fig. 6 (a) PL spectra. (b) PL integral emission intensity changes with temperature in two heating-cooling cycles. (c) Changes of FWHM and peak wavelength with temperature. (d) Variation of luminescence intensity of colloidal perovskite quantum dots with temperature.

出,其 PL 发射强度随温度升高连续降低,与室温下的初始强度相比,在 55 °C 时的 PL 积分强度降低到初始的 80%,它们的 FWHM(图 6(c))变宽,发射峰位出现蓝移,这是由热膨胀和电子-声子的相互作用导致的<sup>[28]</sup>。相比较而言,在 55 °C 时,胶体量子点<sup>[29]</sup>的发光强度只有初始强度的 42%,这是因为随着温度升高,量子点表面配体脱落,形成非辐射复合中心,发生了热退化<sup>[30]</sup>。值得注意的是,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 的发射峰蓝移和光谱的热展宽是可逆的,即使在 25 ~ 200 °C 的两个加热-冷却循环中也是如此。这种现象同在 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 基玻璃体系和 TeO<sub>2</sub> 基玻璃体系<sup>[31]</sup>中相比,可逆性是高熔点 SiO<sub>2</sub> 基玻璃和 GeO<sub>2</sub> 基玻璃<sup>[32]</sup>的优越性。这意味着与胶体 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs<sup>[29]</sup>相比,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 热稳定性得到了增强。

众所周知,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 的光稳定性

和水稳定性是评估其实际应用的关键参数,因此,我们研究了 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的光稳定性和水稳定性。如图 7(a)所示,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 在 450 nm 蓝光下持续照射 30 d,和初始 PL 强度相比降低了约 4%。这是因为 450 nm 蓝光芯片的能量会引起玻璃表层中部分 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 分解并形成表面缺陷<sup>[33-34]</sup>,从而通过电子-声子耦合导致 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的发光猝灭。与之形成对比的是,胶体量子点的光稳定性极差,光照下仅 10 h,发光强度便降到了初始强度的 40%<sup>[35]</sup>。如图 7(b)所示,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 在水中强烈的绿色发射可以维持 30 d,并保持其初始 PL 强度的 95%。而胶体量子点溶液在水中浸泡仅 40 min,强度便降为初始强度的 10%以下<sup>[35]</sup>。通过上述研究可以得出,铈硼硅酸盐玻璃可以有效地保护 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs,明显提高了量子点的光稳定性和水稳定性。

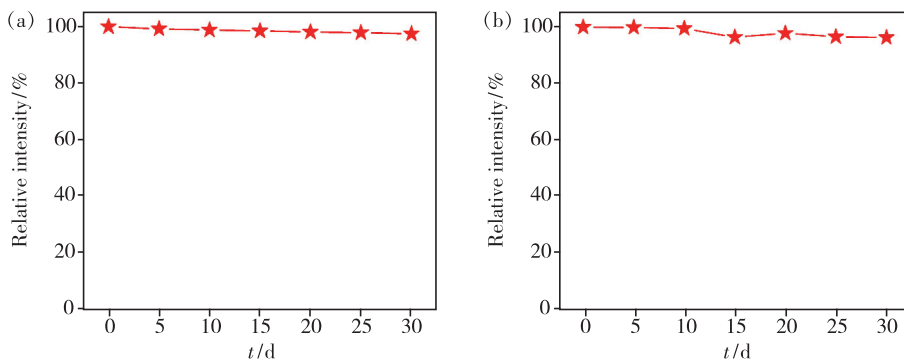


图 7 (a) 3 W 450 nm LED 照射下样品的积分强度随时间的变化曲线;(b) 水中浸泡样品的积分强度随时间的变化曲线。

Fig. 7 (a) Variation curve of integral intensity with time under 3 W 450 nm LED irradiation. (b) Variation curve of integral intensity of samples soaked in water with time.

### 3.5 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 的 WLED 应用

为了探究 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 的商业价值,将 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@glass 粉末、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>(KSF)

粉末和 460 nm 的蓝光芯片结合进行了器件封装,并利用积分球测试了其发射光谱,通过 CIE 色度坐标表征了器件的发射光颜色。图 8(a)是 WLED

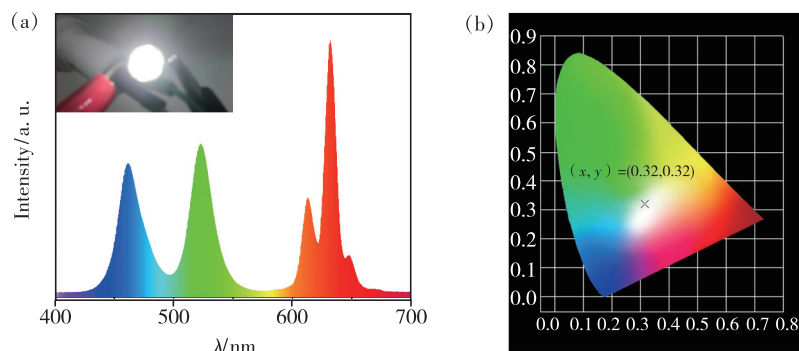


图 8 WLED 器件的发射光谱(内插图通电后实物图)(a)与 CIE 色度坐标图(b)

Fig. 8 (a) Emission spectrum of the WLED device(Inset: the actual picture after the LED is powered on). (b) CIE chromaticity coordinate diagram of the WLED device.

器件的发射光谱,在电流为 20 mA、电压为 3 V 的条件下,器件的流明效率(LE)为 38.84 lm/W,色温为 6371 K,显色指数为 25.5。如图 8(a)中插图所示,WLED 能够在 20 mA 的低驱动电流下发出明亮的白光。如图 8(b)所示,WLED 器件的 CIE 色坐标在白光区域内。以上结果表明,CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 在白光器件领域有潜在的应用价值。

## 4 结 论

本文利用传统的熔融淬火和热处理方法成功合成了 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 纳米发光材料,量子效率为 40%。通过表征 PG 和 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的 XRD,初步证明 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 从玻璃中析出。PG 和 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 的拉曼、红外和 XPS 表征进一步证明了铋硼硅酸盐玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的存在。CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 在 250 ~ 450 nm 有宽的激发峰,发射峰的峰值为 520

nm,FWHM 为 20 nm。由于铋硼硅酸盐玻璃的保护作用,避免了 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 直接与空气接触。CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 在 25 ~ 200 °C 的两个加热-冷却循环的过程中,发射光谱的峰值蓝移和 FWHM 热展宽是可逆的;蓝光下连续照射 30 d,发射强度仅降低了 4%;在水中浸泡 30 d,发射强度仍能保持其初始强度的 95%。以上结果说明铋硼硅酸盐玻璃可以有效地保护 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs,从而降低氧气、水分、光和热对 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的损害。此外,利用 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 粉末、KSF 粉末和 460 nm 蓝光芯片成功封装了白光器件,证明 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs@ glass 在白光照明和显示领域具有潜在的应用价值。

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.20210268>.

## 参 考 文 献:

- [1] LIU S J, LUO Y K, HE M L, *et al.* Novel CsPbI<sub>3</sub> QDs glass with chemical stability and optical properties [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(4):1998-2004.
- [2] LIU S J, HE M L, DI X X, *et al.* Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Br, I) QDs in borosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(4):4496-4499.
- [3] 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.
- [4] HE M L, DING L, LIU S N, *et al.* Superior fluorescence and high stability of B-Si-Zn glasses based on Mn-doped CsPbBr<sub>3</sub>-I<sub>3-x</sub> nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 780:318-325.
- [5] 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.
- [6] CHEN D Q, YUAN S, CHEN X, *et al.* CsPbX<sub>3</sub> (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.
- [7] 刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2):117-133.  
LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.* Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2):117-133. (in Chinese)
- [8] 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.
- [9] YU M Q, YU X L, LONG N B, *et al.* Fabrication and microstructure of perovskite CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystallized chalcogenide glass-ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(9):5045-5049.
- [10] CAO E H, QIU J B, ZHOU D C, *et al.* The synthesis of a perovskite CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot superlattice in borosilicate glass [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(32):4460-4463.
- [11] 常月, 赵海鹏, 包云, 等. 钾辅助增强 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的荧光稳定性及其在 QLEDs 中的应用 [J]. *发光学报*,

- 2020,41(6):691-699.
- CHANG Y,ZHAO H P,BAO Y,*et al.* Potassium-assisted enhancement of fluorescence stability of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots and their application in QLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(6):691-699. (in Chinese)
- [12] SHEN X Y,ZHANG Y,KERSHAW S V,*et al.* Zn-alloyed CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices [J]. *Nano Lett.*, 2019,19(3):1552-1559.
- [13] YANG D D,LI X M,WU Y,*et al.* Surface halogen compensation for robust performance enhancements of CsPbX<sub>3</sub> perovskite quantum dots [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(11):1900276-1-10.
- [14] ADHIKARI G C,THAPA S,ZHU H Y,*et al.* UV resin enhanced stability of metal halide perovskite nanocrystals for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020,2(1):35-40.
- [15] XU L,YUAN S,ZENG H,*et al.* A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure,electronics,optics,and light-emitting diodes [J]. *Mater. Today Nano*, 2019,6:100036.
- [16] ZHANG J H,LIU C,HEO J. Mid-infrared luminescence from Sn-modified PbSe quantum dots in silicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016,431:93-96.
- [17] HAN N,LIU C,ZHAO Z Y,*et al.* Quantum dots in glasses:size-dependent stokes shift by lead chalcogenide [J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2015,6(4):339-344.
- [18] LIU H Y,TAN Y S,CAO M H,*et al.* Fabricating CsPbX<sub>3</sub>-based type I and type II heterostructures by tuning the halide composition of janus CsPbX<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019,13(5):5366-5374.
- [19] XU K,LIU C,CHUNG W J,*et al.* Optical properties of CdSe quantum dots in silicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010,356(44-49):2299-2301.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 兰月梅,王栋,张国星,等. 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 X,*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)
- [25] 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.
- [26] LIN S S,LIN H,CHEN G X,*et al.* Stable CsPbBr<sub>3</sub>-glass nanocomposite for low-Étendue wide-color-gamut laser-driven projection display [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2021,15(7):2100044-1-35.
- [27] 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
- [28] 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
- [29] 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.
- [30] 李嘉明. 钙钛矿量子点发光的热稳定性和猝灭机制研究 [D]. 延吉:延边大学, 2017.
- LI J M. *Luminous Thermal Stability and Photoluminescence Quenching Mechanism of Perovskite Quantum Dots* [D]. Yanji: Yanbian University, 2017. (in Chinese)
- [31] 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.

- [32] PANG X L, SI S C, XIE L Q, *et al.* Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(48):17374-17382.
- [33] YANG B B, ZHENG F, MEI S L, *et al.* Component regulation and crystallization mechanism of CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> perovskite composite quantum dots-embedded borosilicate glass for light emitting application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512:145655-1-9.
- [34] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, *et al.* Morphology evolution and degradation of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals under blue light-emitting diode illumination [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8):7249-7258.
- [35] ZHANG J B, JIANG P F, WANG Y, *et al.* *In situ* synthesis of ultrastable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals coated with polyimide in a CSTR system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(2):3080-3085.



王栋(1995 -),男,安徽宿州人,硕士研究生,2019年于安徽建筑大学获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点的制备及其稳定性的研究。  
E-mail: dongw3603@163.com



陈岩(1982 -),女,山东济宁人,博士,副教授,2013年于中山大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料和钙钛矿量子点的研究。  
E-mail: ychen08@163.com