

文章编号: 1000-7032(2023)03-0437-12

离子掺杂钙钛矿量子点玻璃研究进展

尹博钊¹, 黄雄健^{1,2}, 董国平^{1*}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东广州 510641;

2. 华南理工大学物理与光电学院, 广东广州 510641)

摘要: 近年来,全无机钙钛矿量子点因其优异的光电性能受到研究者的广泛关注,但其较差的稳定性极大地限制了其应用。利用玻璃优异的稳定性,控制钙钛矿量子点在玻璃中原位析出,使玻璃包覆在钙钛矿量子点周围,隔绝其与外界环境的接触,有效地提高了其稳定性。通过在钙钛矿量子点玻璃中掺杂特定的离子可以调控钙钛矿量子点的析晶情况和发光峰位,并可引入新的发光中心。本文根据掺杂离子的目的,综合介绍了离子掺杂钙钛矿量子点玻璃的研究进展,为近期关于离子掺杂钙钛矿量子点玻璃的研究提供了思路和参考。

关键词: 玻璃; 钙钛矿量子点; 离子掺杂

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220347

Research Progress of Ion-doped Perovskite Quantum Dot-embedded Glass

YIN Bozhao¹, HUANG Xiongjian^{1,2}, DONG Guoping^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: dgp@scut.edu.cn

Abstract: In recent years, all-inorganic perovskite quantum dots (QDs) have attracted extensive attention from researchers due to their excellent photoelectric properties, but their poor stability greatly limits their applications. By using the stability of glass, the perovskite QDs are controlled to *in-situ* growth inside the glass matrix, so that the glass coats around the perovskite QDs. And the contact between QDs and the external environment is cut off, thus effectively improving the stability of QDs. By doping specific ions in perovskite QD-embedded glass, the crystallization of QDs and their luminescence peak can be controlled. Besides that, a new luminescence center can be introduced. In this paper, the research progress of ion-doped perovskite QD-embedded glass is comprehensively introduced according to the purposes of ion doping, which provides ideas and references for the recent research on ion-doped perovskite QD-embedded glass.

Key words: glass; perovskite quantum dots; ion doping

1 引言

自 Kovalenk 等^[1]于 2015 年通过热注法合成全无机钙钛矿量子点 (CsPbX_3 , $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 以来,全无机钙钛矿量子点因其具有可调谐的全可见光谱发光(410 ~ 700 nm)、高量子效率(最

高可达 95% 以上)、窄半峰宽(12 ~ 42 nm)等特点,在太阳能电池、照明与显示、激光等领域有着广阔的应用前景^[2-10],受到了学者们的广泛关注。其中 Cs^+ 离子可以部分或全部被其他碱金属离子所取代, Pb^{2+} 同样可以被其他过渡金属离子或稀土元素离子部分或完全取代^[11-12]。基

收稿日期: 2022-09-24; 修订日期: 2022-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(52002128, 62075063)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52002128, 62075063, 62205109)

于调控钙钛矿量子点光学性质、降低钙钛矿量子点中 Pb^{2+} 对人体和环境的危害、引入新的发光中心等因素, 研究者们合成出了多种不同离子掺杂的钙钛矿量子点^[13-17]。

但由于钙钛矿量子点本征的离子特性, 其稳定性较差, 在潮湿、高温环境中容易分解变质, 难以长期使用或保存^[18]。为了解决这一问题, 国内外研究者们采取了一系列措施以提高其稳定性, 如将钙钛矿纳米晶复合进金属有机框架(Metal organic framework, MOF)、KBr 等无机盐或介孔分子筛等材料中^[19-22], 但其稳定性依然有限。以碱金属卤化物为例, 在极性溶剂的环境中, 发光强度和量子效率仍有着明显的减弱, 无法满足其在潮湿等恶劣环境下的应用^[23]。

2016年, Wang等^[24]通过传统的熔融淬火后续热处理法, 在磷酸盐玻璃基质中析出了 $CsPbBr_3$ 量子点。其量子效率可达 51.5%, 并且有着极好的抗水能力和热稳定性, 在水中放置一周以上或经过 100 °C 加热冷却循环后, 其发光强度仍能达到原始发光强度的 80% 以上。由于钙钛矿量子点是在玻璃基质中原位析出, 具有无规则网络结构的玻璃基质将量子点完全包裹, 充分隔绝了其与空气中水分和氧气的直接接触; 并且能够防止钙钛矿量子点中的 Pb^{2+} 等有毒物质泄露, 降低了其毒性和对环境的污染^[25]。随后, 多个研究团队分别在碲酸盐^[26]、硼硅酸盐^[27]、磷硅酸盐^[28]、锗硅酸盐^[29]等多种基质玻璃中成功析出了不同卤素种类和比例的钙钛矿量子点 ($CsPbX_3$, $X=Cl, Br, I$), 并可通过控制原材料比例和热处理温度对量子点的形貌、大小和光学性质进行控制。除热处理析晶外, 飞秒激光辐照^[30-31]、机械研磨^[32]、水诱导^[33]等方式也被用于控制玻璃中钙钛矿量子点的析晶和生长。

近年来, 一些研究者将特定的金属离子掺入钙钛矿量子点玻璃中, 以获得不同的性能。在钙钛矿量子点玻璃中掺入不同的金属离子主要有以下三个作用: (1) 调控钙钛矿量子点玻璃的析晶性能; (2) 调控其发光峰位; (3) 在钙钛矿量子点玻璃中引入不同于钙钛矿量子点的发光, 探究不同发光中心之间的相互影响。本文将根据如图 1 所示在钙钛矿量子点玻璃中掺杂离子的目的, 综合介绍离子掺杂钙钛矿量子点玻璃的研究进展。

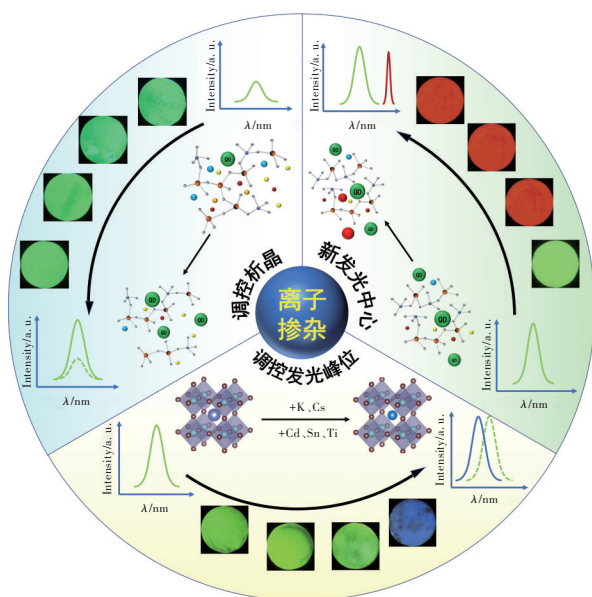


图 1 离子掺杂在钙钛矿量子点玻璃中的作用示意图^[34-36]
Fig.1 Schematic diagram of ion doping in perovskite QD-embedded glass^[34-36]

2 离子掺杂钙钛矿量子点玻璃研究进展

2.1 调控玻璃析晶能力

一般来说, 钙钛矿量子点玻璃的制备方法为将原料充分混合, 放置入坩埚, 在电炉中熔融, 然后将熔体急冷后形成含有钙钛矿组成元素, 但还未析出钙钛矿量子点的前驱体玻璃。经过后续热处理, 晶体析出并长大。可以发现玻璃网络结构和钙钛矿晶体的结晶势垒对晶体的析出有着至关重要的影响。通过在玻璃中掺杂离子的方式, 可以对玻璃网络结构进行调控, 或在熔体中形成析晶中心, 从而调控析出钙钛矿晶体的形貌、尺寸大小和发光性能。

Niu等^[37]在钙钛矿量子点碲酸盐玻璃中掺入 $AgCl$, 制备的掺杂样品发光强度较未掺杂样品有一定的提高。此外, 通过第一性原理计算表明 Ag^+ 离子并没有进入晶格, 发光的增强是因为 Ag^+ 离子在玻璃中作为成核剂促进了钙钛矿量子点在玻璃基质中的形核和生长, 从而使其发光强度得到增强。

Liu等^[38]通过在 $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$ 量子点玻璃中掺入一定量的 Zn^{2+} , Zn^{2+} 在玻璃基质中钝化了 $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$ 量子点的表面, 降低了非辐射复合的概率, 从而增加了其光致发光量子效率。在 $ZnBr_2$ 的掺量为 0.25% 的情况下, $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$ 量子点的

发光强度显著提升,量子效率较未掺杂样品从5.11%提升至17.54%。 Zn^{2+} 离子被 Xu 等^[39]以 ZnO 的形式掺杂入硼硅酸盐基质玻璃中。在玻璃中 Zn^{2+} 可以破坏玻璃网络硅氧四面体之间的连接,随着 ZnO 的加入,玻璃网络联通性增大,钙钛矿晶体析出的结晶势垒降低。通过促进钙钛矿量子点的析出,样品的发光得到了显著的提高。

可以看出,虽然掺杂离子相同,最终发光强度也都有所增加,但在这两个报道中,晶体析出的调控方式并不完全相同。在 Liu 等的研究中, Zn^{2+} 通过钝化量子点表面、减少缺陷、降低非辐射跃迁概率的方式提高发光强度。而在 Xu 等的研究中, Zn^{2+} 通过破坏玻璃网络结构、降低量子点析晶能量势垒的方式,促进钙钛矿量子点的析出,提高样品的发光强度。可见,同样的离子在不同的玻璃网络中产生的效果和作用原理也不完全相同。

此外,稀土离子和过渡金属离子的掺杂也可促进钙钛矿量子点成核生长,有效地提高钙钛矿量子点玻璃的发光强度及量子效率。Zhu 等^[34]制备了 Dy^{3+} 掺杂 CsPbBr₃ 量子点硼硅酸盐玻璃,在合适的 Dy_2O_3 掺杂条件下, Dy^{3+} 离子能有效促进 CsPbBr₃ 量子点在玻璃基体中的形核和生长,其量子效率由 35.9% 提高到 62.5%。He 等^[40]将 Gd^{3+} 掺杂入 CsPbBr₂ 量子点硼硅酸盐玻璃中,在掺杂后其光致发光量子效率得到有效提高,较未掺杂样品从 15.3% 提高到 37%。

Shen 等^[41]将 Ni^{2+} 离子掺杂进入 CsPbBr₃ 量子点硼硅酸盐玻璃中,不同掺杂量的玻璃样品在可见光和紫外线下照片如图 2(a)所示。掺杂 Ni^{2+} 的钙钛矿量子点玻璃较未掺杂样品具有较强的能带边缘发射和较高的量子效率,其发光光谱及对应的量子效率分别见图 2(b)和图 2(c),在 Ni^{2+} 掺杂量为 5% 时其量子效率达到最大,为 84.3%。经过实验表征和第一性原理计算发现, Ni^{2+} 掺杂进入钙钛矿量子点晶格中,消除了量子点的结构缺陷,提高了钙钛矿的晶格有序度,从而降低其非辐射跃迁发生的概率,增大其量子效率。Yuan 等^[42]在 CsPbI₃ 量子点玻璃中掺入 Yb^{3+} 离子,在掺入离子后,其量子效率得到很大的提高,从 20% 增加到 66.7%。Tong 等^[43]在 CsPbBr₃ 量子点中掺 Eu^{3+} , Eu^{3+} 在玻璃中起成核剂的作用,使钙钛矿量子点结晶质量提高,发光量子效率提高到 58.3%。

为了实现性能较好的闪烁发光性能, Ma 等^[44]

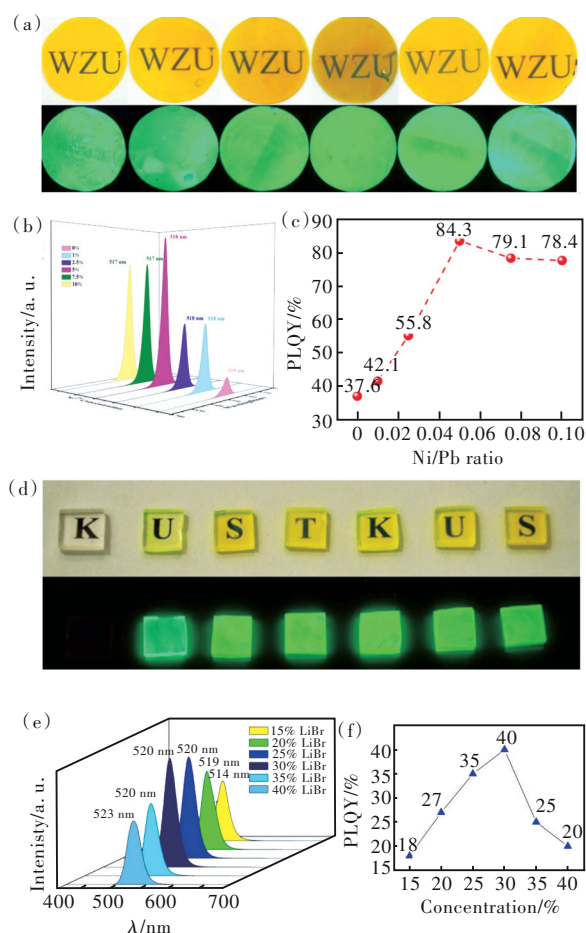


图2 (a) Ni^{2+} 掺杂 CsPbBr₃量子点玻璃样品在可见光与紫外光(365 nm)下的照片,掺杂量分别为0%、1%、2.5%、7.5%、10%;上述玻璃样品的发射光谱(b)和量子效率值(c)^[34]; (d) LiBr 掺杂 CsPbBr₃量子点玻璃在可见光与紫外光下的照片,掺杂量分别为0%、15%、20%、25%、30%、35%、40%;上述玻璃样品的发射光谱(e)和量子效率值(f)^[46]。

Fig.2 (a) Photographs of Ni^{2+} -doped CsPbBr₃ quantum dot (QD) glasses ($x=0\%$, 1%, 2.5%, 7.5%, 10%) under visible and UV light irradiation. Photoluminescence (PL) spectra (b) and PL quantum yield (PLQY) values (c) of Ni^{2+} -doped CsPbBr₃ QD glasses^[34]. (d) Photographs of x LiBr-doped self-crystallization CsPbBr₃ QD glasses ($x=0\%$, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%) under visible and UV light irradiation. PL spectra (e) and PLQY values (f) of LiBr-doped CsPbBr₃ QD glass^[46].

在钙钛矿量子点玻璃中掺杂 Eu^{3+} 离子,少量的 Eu^{3+} 掺杂优化了 CsPbBr₃ 的结晶,并使量子点的分布更加均匀。 Eu^{3+} 离子的掺杂极大地提高了量子点玻璃的发光强度,在 Eu^{3+} 离子的掺杂量为 1.5% 时, CsPbBr₃ 的发光强度可达未掺杂样品的 3 倍以上。并且由于钙钛矿量子点分布均匀程度增加,

其在 X 射线下的分辨率得到了很大的提高。Zhang 等^[45]在钙钛矿量子点玻璃中掺入 Lu^{3+} 离子, Lu^{3+} 离子掺杂玻璃样品量子效率较未掺杂样品由 25.67% 增加到 65.7%, 且散射程度大大降低, 提高了钙钛矿量子点玻璃的闪烁发光强度和在 X 射线下的成像分辨率。

此外, 通过适当的离子掺杂还可以调整钙钛矿量子点的析晶方式。Wang 等^[46]通过在 CsPbBr_3 钙钛矿量子点玻璃中加入 LiBr , 在不热处理的情况下, 可直接诱导玻璃析出钙钛矿量子点, 其未经热处理的玻璃样品在可见光和紫外线下照片如图 2(d) 所示。图 2(e)、(f) 为不同 Li^+ 掺杂量下玻璃样品的发光光谱和量子效率, 可以看出 Li^+ 的掺杂有效促进了 CsPbBr_3 量子点的析出, 且通过控制 Li^+ 的掺量可以调整玻璃自析晶的情况。这种自析晶现象是由 Li^+ 诱导玻璃网络结构变化和一定程度的分相所导致的。自析晶的钙钛矿量子点玻璃比热处理制得的玻璃具有更好的发光性能和更高的稳定性。

通过在钙钛矿量子点玻璃中掺杂阴离子同样可以调控玻璃中钙钛矿量子点的析晶情况。例如, Chen 等^[47]通过在量子点玻璃中掺杂氟化物, 氟离子的加入在一定程度上破坏了玻璃网络结构, 促进了钙钛矿量子点的析晶。在加入氟离子后其发光强度有了明显的增强。

综上所述, 适当的离子掺杂可以通过调整玻璃网络结构、引入析晶中心、钝化钙钛矿量子点表面缺陷、提高晶格有序度等方式, 对不同玻璃基质中析出的 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 量子点的析晶过程和结晶质量进行调控, 从而提高钙钛矿量子点玻璃的发光强度和量子效率。

2.2 调控发光峰位

在钙钛矿量子点玻璃中掺杂不同种类的离子, 还可以起到对钙钛矿量子点玻璃的发光峰位进行调控的作用。通过控制不同掺杂离子的掺量可实现部分波段的可调谐发光。对其发光峰位的调整主要通过通过对 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿量子点中的 Cs^+ 或 Pb^{2+} 进行部分取代, 调整其能带间隙, 从而控制其发光峰位。

通过将钙钛矿量子点玻璃中的 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中的 Cs^+ 部分取代为同族的碱金属离子, 可以使其晶格收缩, 能带间隙改变, 从而影响其发光峰位。Shao 等^[35]在 CsPbBr_3 量子点玻璃中掺杂

适量的 K^+ , 在一定程度上取代了 CsPbBr_3 量子点中的 Cs^+ , 形成 $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 量子点。随着掺杂量的增大, 其发光峰位逐渐蓝移, 且通过对比发现当 $\text{K}^+/\text{Cs}^+=0.6$ 时其量子效率达到最大, 可达 62%, 并且其热稳定性和水稳定性均好于未掺杂玻璃。Zhang 等^[48]将 Rb^+ 离子掺入 CsPbBr_3 量子点硼酸盐玻璃中, Rb^+ 对 Cs^+ 的取代过程如图 3(a) 所示。图 3(b)、(c)、(d) 分别为不同掺杂量的量子点玻璃在可见光和紫外线下照片、XRD 谱和发光光谱。可以看出, 随着 Rb^+ 离子掺杂量的增加, 其发光峰位逐渐蓝移, 晶相发生改变, 通过调整 Rb^+ 离子的掺量可以实现 475~523 nm 波段内的可控调谐发光。

CsPbX_3 钙钛矿量子点中 Pb 含量很高, 而 Pb 对环境对人体均有很大的危害, 故将 Pb^{2+} 部分或全部取代为其他金属离子是一个亟待解决的问题。利用化学合成法制备的胶体钙钛矿量子点中的 Pb 元素已成功地被包括 Ge 、 Sn 在内的多种元素取代^[49-50]。对 Pb^{2+} 的取代不但降低了晶体中的 Pb 含量, 也可以对钙钛矿晶体的发光峰位实现多样的调控。

Zhao 等^[51]将 Cd^{2+} 离子掺杂进入钙钛矿量子点玻璃, 实现了对 Pb^{2+} 的部分取代。随着 Cd^{2+} 离子掺量的增加, 钙钛矿晶格尺寸收缩, 发光中心峰位蓝移, 通过控制 Cd^{2+} 的掺量, 可实现 473~528 nm 波段内的发光调控。发光强度呈现出对 Cd^{2+} 掺量的敏感性, 在 Cd^{2+} 掺量为 25% 时达到最大, 达 68.8%。

Liu 等^[52]在 CsPbBr_3 量子点硼酸盐玻璃中掺入 Sn^{2+} 离子。其结构如图 4(a) 所示, 通过图 4(b) 所示 XRD 谱可以看出, 玻璃中的晶相逐渐由 CsPbBr_3 相的衍射特征转变为 CsSnBr_3 相的衍射特征, 说明出现了晶相转变。通过图 4(c) 中的光谱可以看出, 随着 Sn^{2+} 掺量的增加, 发光逐渐蓝移。

Shen 等^[53]将 Ti^{2+} 掺入 CsPbBr_3 量子点玻璃中, 实验表征表明, Ti^{2+} 进入了 CsPbBr_3 晶格, 在 Ti^{2+} 离子掺量为 0.3% 时, 其发光强度达到最大。随着 Ti 离子掺杂量的增大, 其晶格逐渐收缩, 发光蓝移。同时, 他们还将 Ti^{2+} 引入 CsPbI_3 量子点体系中^[54], Ti^{2+} 掺量增大, CsPbI_3 量子点玻璃发光蓝移, 且当 Ti^{2+} 与 Pb^{2+} 的比例小于 50% 时, 其发光强度优于未掺杂玻璃。

可以看到, 在着眼于调控发光峰位现有研究

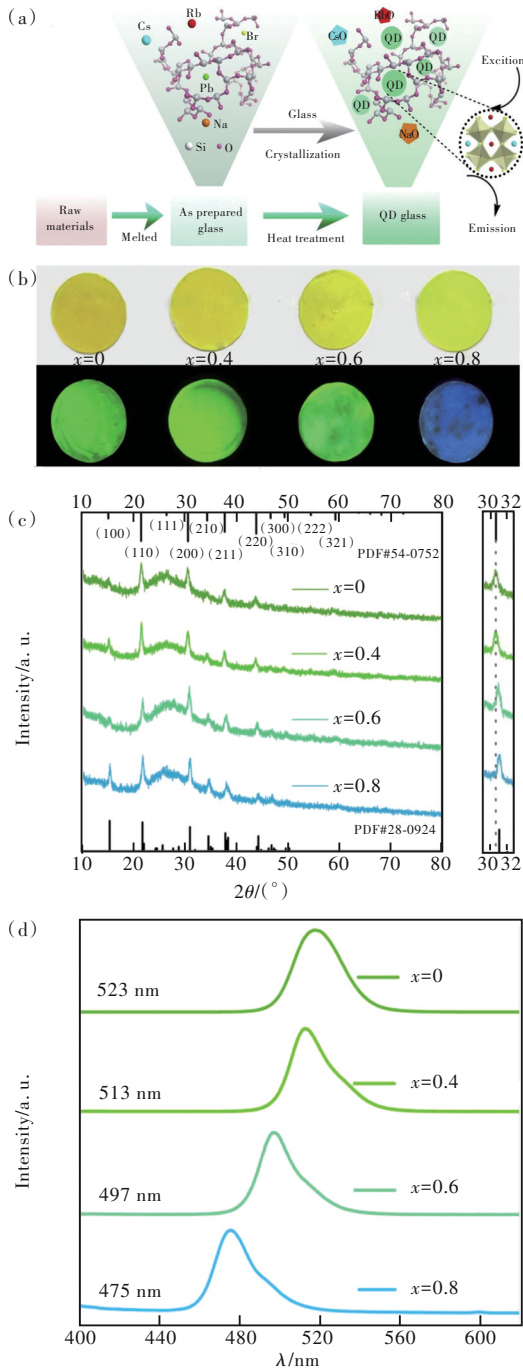


图 3 (a) Rb^+ 取代 $CsPbBr_3$ 量子点中 Cs^+ 示意图; (b) $CsPbBr_3:xRb$ ($x=0, 0.4, 0.8$) 量子点玻璃在可见光与紫外光 (365 nm) 下的照片; (c) XRD 谱; (d) 发光光谱^[48]。
Fig.3 (a) Schematic diagram of Rb^+ replacing Cs^+ in $CsPbBr_3$ QDs. (b) Photographs of $CsPbBr_3:xRb$ QD glasses ($x=0, 0.4, 0.6, 0.8$) under visible and UV light irradiation. XRD patterns (c) and PL spectra (d) of $CsPbBr_3:xRb$ QD glasses^[48].

中, 无论是碱金属离子对 Cs^+ 的取代, 还是二价金属离子对 Pb^{2+} 的取代, 均只引起晶格的收缩, 发光峰位蓝移, 而没有使晶格扩大、发光峰位红移的相

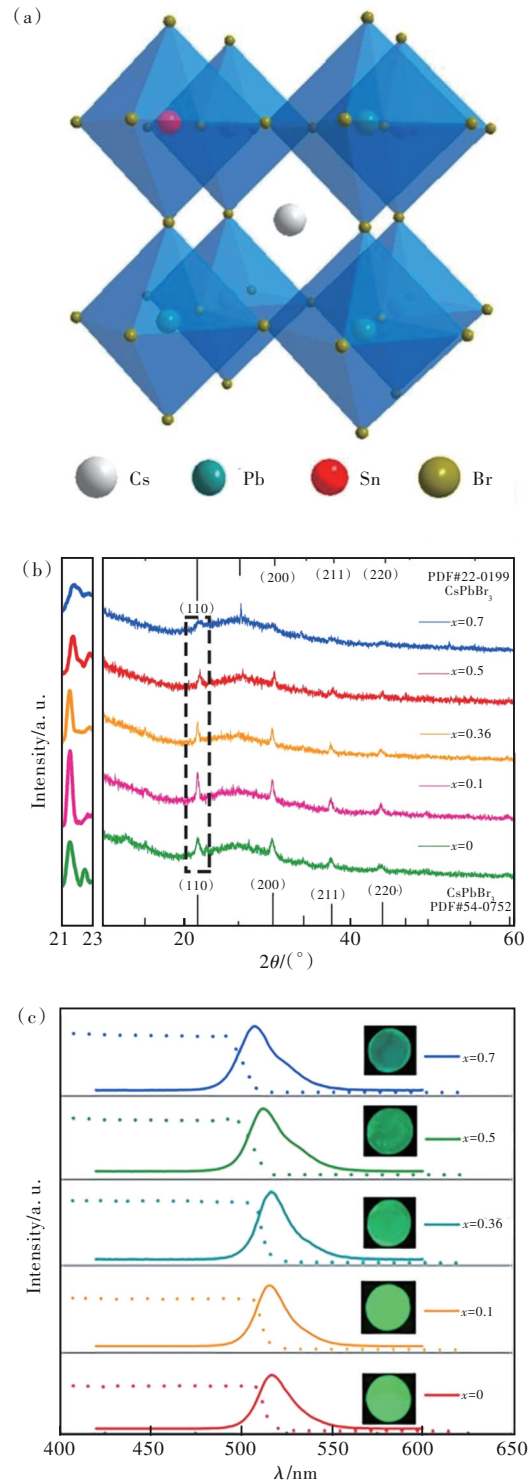


图 4 (a) Sn 掺杂 $CsPbBr_3$ 晶体结构示意图; (b) 经过 550 °C、5 h 热处理后 $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ ($x=0, 0.1, 0.36, 0.5, 0.7$) 钙钛矿量子点玻璃 XRD 谱; (c) 对应样品的吸收、发光光谱和在紫外光激发下的照片^[52]。
Fig.4 (a) Crystal structure of Cs-based mixed-Pb/Sn perovskites. (b) XRD patterns of $CsPb_{1-x}Sn_xBr_3$ ($x=0, 0.1, 0.36, 0.5, 0.7$) at 550 °C for 5 h. (c) Absorption and emission spectra, photographs under UV light irradiation of all samples, respectively^[52].

关报道。这是因为 Cs^+ 和 Pb^{2+} 的离子半径均比较大, 取代这两种离子, 并导致晶格扩大较难实现, 所以目前只有引起晶格收缩、发光蓝移的相关报道。

综合以上研究可以看出, 通过掺杂合适的离子可以部分取代 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中的 Cs^+ 或 Pb^{2+} , 引起晶格的收缩, 对其带隙进行调整, 从而调控其发光峰位。

2.3 引入新的发光中心

钙钛矿量子点虽然有着很好的光学性能, 但其发光特征为单峰发射, 在一些应用中需要双峰、甚至是多峰发射, 如白光 LED 和自校准温度传感等应用。所以需要在钙钛矿量子点玻璃中掺杂入一种或多种发光离子, 从而引入新的发光中心, 获得多峰的发光。

白光 LED 在生产生活中有着重要的价值。迄今为止, 获得白光 LED 的方法已经有了大量的报道, 其中利用蓝光芯片和铈掺杂钇铝石榴石 (Ce:YAG) 荧光粉是最常见的白光 LED 制备方法。但由于这种方法是利用蓝光和黄光合成产生白光的, 其合成光谱中, 绿光和红光含量比较低, 产生的白光不足以覆盖足够的色域。所以如何在蓝光芯片的基底上提供红色和绿色的发光, 使产生的白光覆盖更大区域的色域, 是一个重要的问题。

CsPbX_3 量子点玻璃在未掺杂其他离子的情况下, 往往呈现出单峰发光的特征, 需要在制备白光 LED 时加入红色的荧光粉, 这为其制作增加了很多不便。为了实现在单个钙钛矿量子点玻璃中绿光和红光同时发射, 会在钙钛矿玻璃中引入其他的发光中心, 进而实现由红绿蓝三基色组成的白光。其组成 LED 的示意图如图 5 所示。

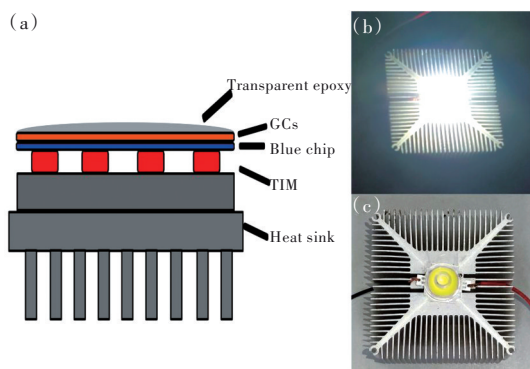


图 5 基于蓝光芯片和微晶玻璃的白光 LED 示意图^[54]

Fig.5 Schematic model of a white-light LED device based on a blue chip and glass ceramics^[54]

Liu 等^[56]在 CsPbBr_3 量子点玻璃中掺入 Sm^{3+} 离子, 实现了在 460 nm 蓝光激发下的绿光和红光发射。将 $\text{CsPbBr}_3:\text{Sm}^{3+}$ 玻璃与蓝光 InGaN 芯片相结合, 制备了白光 LED, 产生的白光具有高显色指数和低相关色温, 具有良好的性能。

Cheng 等^[55]将 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子共掺入钙钛矿量子点玻璃中。 Tb^{3+} 离子和 CsPbBr_3 钙钛矿量子点之间存在能量传递, 可利用这种能量传递, 对钙钛矿的发光峰位进行调整。 Eu^{3+} 有着特征红光发射, 将 Eu^{3+} 以不同的比例掺杂在钙钛矿量子点玻璃中, 解决了其在构成白光发光中红光不足的问题。并利用 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递, 通过调整两种离子的掺量比实现了发光光谱的可调谐, 并且成功制作了白光 LED。其工作光谱和工作照片如图 6 所示。

Erol 等^[56]基于相似的思路, 将 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺入 CsPbBr_3 量子点玻璃, 获得了可调谐的发光材料, 通过掺杂 Tm^{3+} 提供部分的蓝光发射, 同时加入 Eu^{3+} 来弥补白光发射中的红光缺失, 使材料在不掺杂荧光粉的情况下, 实现白光输出。 Erol 等^[57]又在钙钛矿量子点玻璃中共掺入 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 离子, Dy^{3+} 在蓝色 (470~500 nm) 和黄色 (570~600 nm) 两个波段有两个高强度的发光峰, 可补偿钙钛矿量子点的发光, 以获得更高的显色指数; 同时 Eu^{3+} 提供红光发射, 在蓝光芯片的激发下, 实现了白光输出。

此外, 通过生成新的晶体也可形成新的发光中心。 Li 等^[58]将 Eu^{3+} 掺入钙钛矿量子点玻璃中, 成功制备了 Eu^{3+} 离子掺杂钙钛矿量子点玻璃。通过后续的可控热处理, 部分 Eu^{3+} 进入晶格, 生成了 CsEuBr_3 量子点, 引入了多个新的发光中心。在不热处理的情况下可以同时观测到 CsPbBr_3 的绿色发光、 CsEuBr_3 的蓝色发光和 Eu^{3+} 离子的红色发光。随着热处理温度的不同, 也表现出不同的发光特征, 蓝色发光峰强度降低, 绿色发光峰强度增加。这是由于部分 Eu^{3+} 取代了 CsPbBr_3 量子点中的 Pb^{2+} , 形成了 CsEuBr_3 量子点, CsEuBr_3 与 CsPbBr_3 量子点的比例变化引起的。利用这种多发光中心的特性, 在蓝光芯片的激发下, 成功实现了白光输出。利用离子掺杂钙钛矿量子点玻璃制备成的白光 LED 的相关性能参数如表 1 所示。

虽然钙钛矿量子点玻璃有着很好的热稳定性, 其晶相在析晶温度以下不会发生改变, 但随着

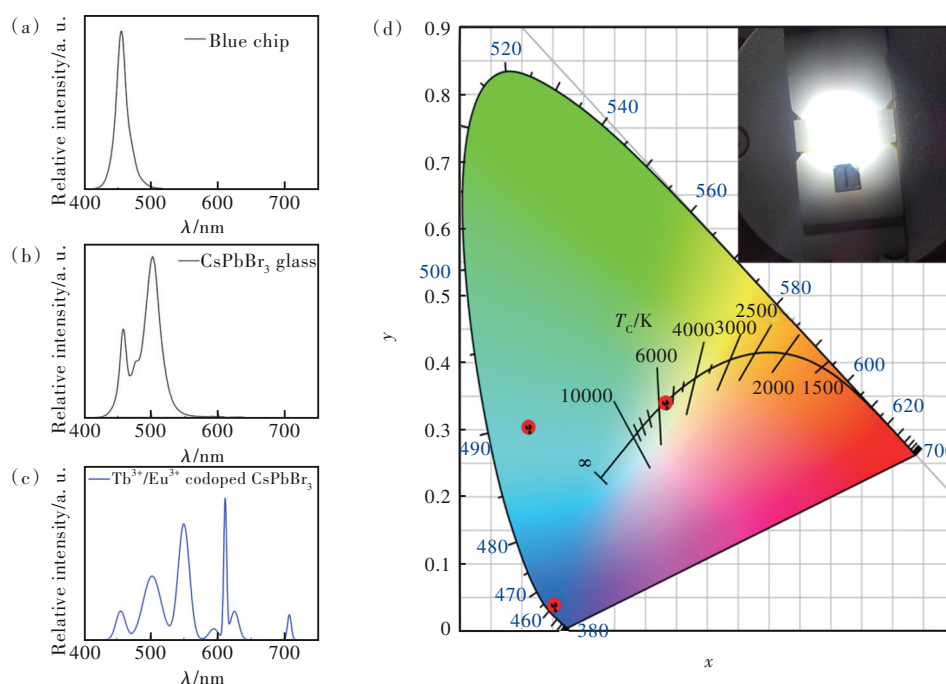


图6 蓝光芯片(a)、CsPbBr₃量子点玻璃(b)和基于Tb³⁺/Eu³⁺共掺杂CsPbBr₃量子点玻璃(c)的白光LED的工作发射光谱;(d)相应LED的色度图(插图为运行中的白光LED照片)^[55]。

Fig.6 Emission spectra of operating devices of blue chip(a), CsPbBr₃ QD glass(b), and Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped CsPbBr₃ QD glass-based LEDs(c). (d)Chromaticity diagram of the corresponding LEDs(inset: photograph of an operating W-LEDs)^[55]。

表1 不同离子掺杂钙钛矿量子点玻璃制备白光LED性能表

Tab.1 Performance of W-LED prepared from perovskite QD glass with different doping-ions

玻璃成分	色温/K	显色指数	CIE色度坐标 (X, Y)
CsPbBr ₃ /Tb ³⁺ /Eu ³⁺ ^[55]	4 945	85.7	(0.333 5, 0.341 3)
CsPbBr ₃ /Dy ³⁺ /Eu ³⁺ ^[57]	5 436	78.0	(0.334 9, 0.398 6)
CsPbBr ₃ /Tm ³⁺ /Eu ³⁺ ^[56]	3 692	30.7	(0.384 0, 0.354 3)
CsPbBr ₃ /Eu ³⁺ ^[58]	4 075	88.9	(0.384 8, 0.404 4)
CsPbBr ₃ /Sm ³⁺ ^[54]	4 455	82.6	(0.354 7, 0.323 4)

温度升高,非辐射跃迁概率增加,其发光强度会有明显的降低。而Eu³⁺离子的4f→4f能级跃迁几乎不存在热猝灭现象,其发光强度几乎不会随着温度的变化而变化,这二者热猝灭性质的差异为温度探测创造了条件。Li等^[59]将Eu³⁺掺杂进CsPbBr₃钙钛矿量子点玻璃中,利用传统熔融淬冷法制备了Eu³⁺掺杂钙钛矿量子点玻璃,该复合玻璃在93~383 K的温度范围内表现出优异的温度传感性能,最大绝对和相对温度灵敏度可达0.022 4 K⁻¹和2.25%·K⁻¹。Yu等^[60]将Eu³⁺离子掺杂进入CsPbCl₂Br量子点玻璃中,玻璃的发光颜色在80~440 K的范围内随温度变化,其最大绝对和相对温度灵敏度可达0.031 5 K⁻¹和3.097%·K⁻¹。

Wei等^[61]基于相似的设计将Dy³⁺离子掺杂进入钙钛矿量子点玻璃中,在365 nm紫外线激发下,玻璃呈现出两个宽带的发光峰,其中蓝色发光峰源自CsPbBr₃量子点和Dy³⁺离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}跃迁,黄色发光峰源自Dy³⁺的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}跃迁。基于CsPbBr₃和Dy³⁺对温度的不同依赖性,在不同温度下,复合玻璃呈现出不同颜色,在室温到573 K的温度范围内,颜色呈现出由蓝紫色到白色再到淡紫色的变化。其中最大绝对和相对温度灵敏度可达到0.088 7 K⁻¹和2.631%·K⁻¹。

Yang等^[62]将Tb³⁺离子掺入CsPbI₃钙钛矿量子点中,利用Tb³⁺与CsPbI₃量子点对热的不同响应进行温度探测。复合玻璃在不同温度下的发光光谱和对应温度下在紫外灯下的照片如图7所示,可以看出,随着温度的变化其发光颜色有着明显的变化。在293~393 K的温度范围内,其最大绝对灵敏度和相对灵敏度可达0.039 8 K⁻¹和7.12%·K⁻¹。Zhang等^[63]同样将Tb³⁺离子掺入CsPbI₃钙钛矿量子点玻璃中,测试了其温度传感性能,其相对灵敏度和绝对灵敏度可达0.034 K⁻¹和1.78%·K⁻¹。

此外,在钙钛矿量子点玻璃中,通过掺杂离子与CsPbX₃间的能量传递,可以引入新的发光中心,并可大大增强掺杂离子的发光强度。其中

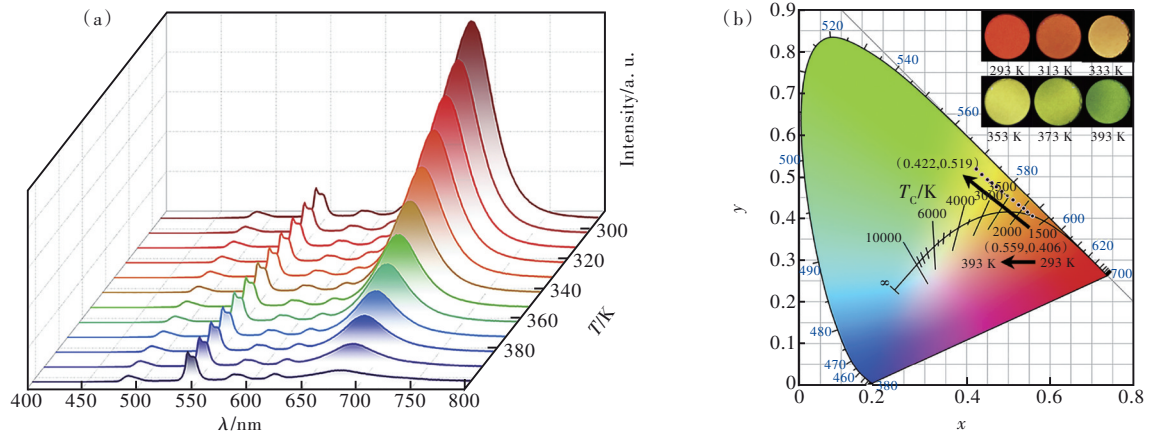


图7 (a) Tb^{3+} 掺杂钙钛矿量子点玻璃样品在365 nm激发下随温度变化的发射光谱;(b)相应的CIE色度图,插图是样品在365 nm紫外灯下和对应温度下的照片^[62]。

Fig.7 (a) Temperature-dependent PL spectra of the Tb^{3+} doped perovskite QD glass samples upon 365 nm excitation. (b) Corresponding CIE chromaticity diagram. The insets in (b) are the photographs at the corresponding temperature under a 365 nm UV lamp^[62].

Mn^{2+} 与钙钛矿量子点之间的能量传递最为显著。Cao等^[64]将 Mn^{2+} 掺杂进入钙钛矿量子点玻璃,成功制备了 CsPbCl_3 量子点和 Mn^{2+} 离子共掺杂的强红光发射复合硼硅酸盐玻璃。复合玻璃通过熔融淬冷法制备而成,通过后续的热处理使作为供体的 CsPbCl_3 量子点析出,作为受体的 Mn^{2+} 在量子点的附近而不在量子点的内部。得益于 CsPbCl_3 量子点的强吸收率以及 Mn^{2+} 与 CsPbCl_3 量子点之间的高能量传递效率,复合玻璃的最佳外量子效率为28.5%,发光强度是没有析出 CsPbCl_3 量子点的9.5倍。Chen^[65]和He^[66]等基于同样的能量传递思路,制备了 Mn^{2+} 掺杂 CsPbCl_3 玻璃,实现了强红光发射。Fang等^[67]将 Mn^{2+} 掺杂进入 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 钙钛矿量子点玻璃中,形成了量子点和 Mn^{2+} 离子的多色发光,通过控制不同卤素比例和 Mn^{2+} 掺杂量

可以实现不同颜色的发光;并且根据 Mn^{2+} 和钙钛矿量子点对温度的响应能力不同,成功实现了自校准温度传感,在低温下仍表现出良好的温度响应能力,其相对灵敏度可达 $10.04\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。不同离子掺杂钙钛矿量子点玻璃的温度探测性能如表2所示。

在温度探测中,虽然掺杂离子不同,但利用的原理是相同的。掺杂离子的发光对温度并不敏感,在温度传感中起到“标尺”的作用,作为钙钛矿量子点发光减弱的参照,利用二者发光强度随温度变化的差异,可以很好地对温度进行探测。其中,Zhang等报道的 Tb^{3+} 离子掺杂 CsPbI_3 量子点玻璃的温度探测范围最大,为 $80\sim 480 \text{ K}^{-1}$ 。Zhuang等报道的 Mn^{2+} 掺杂 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 玻璃在相对灵敏度方面有较大优势。

表2 不同离子掺杂钙钛矿量子点玻璃温度探测性能表

Tab. 2 Temperature detection performance of perovskite QD glass with different doping ions

掺杂离子	绝对灵敏度/ K^{-1}	相对灵敏度/ K^{-1}	探测范围/ K
$\text{CsPbBr}_3/\text{Eu}^{3+}$ ^[59]	0.022 4	2.250%	93~383
$\text{CsPbCl}_2\text{Br}/\text{Eu}^{3+}$ ^[60]	0.031 5	3.097%	80~440
$\text{CsPbBr}_3/\text{Dy}^{3+}$ ^[61]	0.088 7	2.631%	293~573
$\text{CsPbI}_3/\text{Tb}^{3+}$ ^[62]	0.039 8	7.120%	293~393
$\text{CsPbI}_3/\text{Tb}^{3+}$ ^[63]	0.034 0	1.780%	80~480
$\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3/\text{Mn}^{2+}$ ^[67]	—	10.040%	80~103

2.4 其他作用

除上述作用外,在钙钛矿量子点玻璃中掺入离子还可以调控其发光特性,如实现长余辉发光。

Zhang等^[68]在 CsPbBr_3 量子点玻璃中掺入镧系金属离子,在 CsPbBr_3 量子点中,引入了有效的载流子捕获中心,形成稳定的较深陷阱态,实现了钙钛矿

量子点玻璃的长余辉发光。在预照射5 min后,去除激发光后,仍能观察到明亮的绿光。Peng等^[69]通过在CsPbBr₃量子点玻璃中掺入La³⁺、Dy³⁺、Nd³⁺和Lu³⁺离子,形成了载流子捕获中心,实现了可调节余辉时长的长余辉发光,成功构建了时间分辨的防伪模式。

此外,在Yang等^[70]的研究中,利用CsPbBr₃量子点对波长在200~475 nm范围内短波的吸收,通过在CsPbBr₃量子点玻璃中掺杂Eu³⁺离子,进一步拓宽了样品的吸收波段,成功制备了短波屏蔽材料。

3 总结与展望

通过玻璃这一稳定性极强的材料将钙钛矿量子点完全包覆,已成为目前提高钙钛矿量子点稳定性的主要方法之一。通过在钙钛矿量子点玻璃中掺杂特定的离子,可以实现多种特定功能。在合适的掺杂情况下,可以有效地控制钙钛矿量子点的析晶程度,提高其发光量子效率,并实现特定波段的发光峰位调控。此外,通过掺杂离子引入

新的发光中心,可以实现更大色域范围的白光发射,并可利用掺杂离子和钙钛矿量子点不同的热猝灭行为,对环境温度进行探测。可以说,通过特定的离子掺杂可以赋予钙钛矿量子点玻璃更多的光学特征。但是,关于这方面的研究还有一定的局限性,其应用主要集中在白光LED和温度探测上,没有充分开发离子掺杂钙钛矿量子点玻璃的发光性质。此外,掺杂离子对钙钛矿量子点中的Pb也没有做到充分取代,在掺杂量增大时,其发光强度会出现急剧下降,无法制备真正的纯无铅钙钛矿量子点玻璃。但总的来说,离子掺杂钙钛矿量子点玻璃还有着广阔的研究空间,也有更多的应用潜力。相信不久的将来,离子掺杂钙钛矿量子点玻璃将在照明与显示、防伪、存储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.20220347>.

参 考 文 献:

- [1] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, 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 CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [4] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [5] LI G R, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, *et al.* Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [6] CHIBA T, HOSHI K, PU Y J, *et al.* High-efficiency perovskite quantum-dot light-emitting devices by effective washing process and interfacial energy level alignment [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(21): 18054-18060.
- [7] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [8] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, *et al.* Quantum dot-induced phase stabilization of (-CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
- [9] ZHANG T Y, DAR M I, LI G, *et al.* Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic (-CsPbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(9): e1700841-1-6.
- [10] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(10): 2067-2070.
- [11] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ 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.

- [12] LI F, LIU Y, WANG H L, *et al.* Postsynthetic surface trap removal of CsPbX₃ (X = Cl, Br, or I) quantum dots *via* a ZnX₂/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(23): 8546-8554.
- [13] MONDAL N, DE A, SAMANTA A. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(1): 32-39.
- [14] ZOU S H, LIU Y S, LI J H, *et al.* Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [15] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, *et al.* Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(45): 14954-14961.
- [16] PAN G C, BAI X, YANG D W, *et al.* Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 8005-8011.
- [17] ZHOU D L, LIU D L, PAN G C, *et al.* Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(42): 1704149-1-6.
- [18] ZHANG X Y, BAI X, WU H, *et al.* Water-assisted size and shape control of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(13): 3337-3342.
- [19] MALGRAS V, HENZIE J, TAKEI T, *et al.* Stable blue luminescent CsPbBr₃ perovskite nanocrystals confined in mesoporous thin films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(29): 8881-8885.
- [20] ZHANG Q G, WANG B, ZHENG W L, *et al.* Ceramic-like stable CsPbBr₃ nanocrystals encapsulated in silica derived from molecular sieve templates [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 31-1-9.
- [21] 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.
- [22] LUO P L, HUANG P, WANG J C, *et al.* Controllable synthesis of glass ceramics containing YF₃:Eu³⁺ nanocrystals: well-preserved Eu and prolonged lifetime [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* 2020, 103(5): 3089-3096.
- [23] 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.
- [24] AI B, LIU C, WANG J, *et al.* Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, 99(9): 2875-2877.
- [25] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.
- LIN J D, WANG Z B, ZHANG R D, *et al.* Research progresses in preparation and applications of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1331-1344. (in Chinese)
- [26] YUAN S, CHEN D Q, LI X Y, *et al.* In situ crystallization synthesis of CsPbBr₃ 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.
- [27] YUAN R R, CHENG Y Z, LIU S N, *et al.* Multicolour light-emitting diodes based on CsPbX₃ (X=Br, I) quantum dots glasses solid materials [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 229: 290-292.
- [28] 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.
- [29] PANG X L, SI S C, XIE L Q, *et al.* Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(48): 17374-17382.
- [30] 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.
- [31] SUN K, TAN D Z, FANG X Y, *et al.* Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass [J]. *Science*, 2022, 375(6578): 307-310.
- [32] XIANG X Q, LIN H, LI R F, *et al.* Stress-induced CsPbBr₃ nanocrystallization on glass surface: unexpected mechanoluminescence and applications [J]. *Nano Res.*, 2019, 12(5): 1049-1054.
- [33] WANG Y J, ZHANG R L, YUE Y, *et al.* Room temperature synthesis of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots by water-induced surface crystallization of glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 818: 152872-1-6.
- [34] ZHU Y X, YANG B B, LU Q, *et al.* Stable Dy-doped CsPbBr₃ quantum dot glass with enhanced optical performance

- [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 575: 121224-1-8.
- [35] 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.
- [36] LIU J M, LIU S N, CHEN Y, *et al.* Sm^{3+} -doped $CsPbBr_3$ NCs glass: a luminescent material for potential use in lighting engineering [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(17): 22688-22693.
- [37] NIU L Y, SHI H Z, YE Y, *et al.* Optimized tellurite glasses containing $CsPbBr_3$ -quantum dots for white-light emitting diodes [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 581: 121429-1-5.
- [38] LIU X D, SHAO G Z, ZHANG Y J, *et al.* $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$ perovskite nanocrystals glasses powder optimized by Zn^{2+} for photocatalytic hydrogen production [J]. *Mol. Catal.*, 2021, 499: 111305-1-9.
- [39] XU Z S, CHEN T, XIA J Z, *et al.* Effect of ZnO on the crystallization and photoluminescence of $CsPbI_3$ perovskite quantum dots in borosilicate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(5): 3303-3311.
- [40] HE Q Y, ZHANG Y Q, YU Y X, *et al.* Ultrastable Gd^{3+} doped $CsPbBr_2$ nanocrystals red glass for high efficiency WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 411: 128530-1-7.
- [41] 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.
- [42] YUAN L, ZHOU L, XIANG W D, *et al.* Enhanced stability of red-emitting $CsPbI_3:Yb^{3+}$ nanocrystal glasses: a potential luminescent material [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2020, 545: 120232-1-7.
- [43] TONG Y, WANG Q, YANG H, *et al.* Enhanced multimodal luminescence and ultrahigh stability Eu^{3+} -doped $CsPbBr_3$ glasses for X-ray detection and imaging [J]. *Photonics Res.*, 2021, 9(12): 2369-2380.
- [44] MA W B, JIANG T M, YANG Z, *et al.* Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2021, 8(15): 2003728-1-8.
- [45] ZHANG H, YANG Z, ZHOU M, *et al.* Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(40): 2102529-1-7.
- [46] WANG D Z, QIU J B, ZHOU D C, *et al.* Lithium doping induced self-crystallization of $CsPbBr_3$ nanocrystal glass with improved quantum yield and stability [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 421: 127777-1-11.
- [47] 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.
- [48] ZHANG H L, YUAN R R, JIN M F F, *et al.* Rb^{+} -doped $CsPbBr_3$ quantum dots with multi-color stabilized in borosilicate glass via crystallization [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(1): 94-102.
- [49] XIE H Y, HAO S Q, BAO J K, *et al.* All-inorganic halide perovskites as potential thermoelectric materials: dynamic cation off-centering induces ultralow thermal conductivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(20): 9553-9563.
- [50] STOUMPOS C C, FRAZER L, CLARK D J, *et al.* Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(21): 6804-6819.
- [51] ZHAO Y, SHEN C Y, DING L, *et al.* Novel B-site Cd^{2+} doped $CsPbBr_3$ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 107: 110046-1-7.
- [52] LIU S N, SHAO G Z, DING L, *et al.* Sn-doped $CsPbBr_3$ QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 361: 937-944.
- [53] SHEN L L, ZHANG Z L, ZHAO Y S, *et al.* Synthesis and optical properties of novel mixed-metal cation $CsPb_{1-x}Ti_xBr_3$ -based perovskite glasses for W-LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(1): 382-390.
- [54] ZHANG Z L, SHEN L L, ZHANG H L, *et al.* Novel red-emitting $CsPb_{1-x}Ti_xI_3$ perovskite QDs@glasses with ambient stability for high efficiency white LEDs and plant growth LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 378: 122125-1-7.
- [55] CHENG Y Z, SHEN C Y, SHEN L L, *et al.* Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped $CsPbBr_3$ QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(25): 21434-21444.
- [56] EROL E, KIBRISLI O, ERSUNDU M Ç, *et al.* Color tunable emission from Eu^{3+} and Tm^{3+} co-doped $CsPbBr_3$ quantum dot glass nanocomposites [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24(3): 1486-1495.
- [57] EROL E, VAHEDIGHAREHCHOPOGH N, EKIM U, *et al.* Ultra-stable Eu^{3+}/Dy^{3+} co-doped $CsPbBr_3$ quantum dot glass nanocomposites with tunable luminescence properties for phosphor-free WLED applications [J]. *J. Alloys Compd.*,

- 2022, 909: 164650-1-8.
- [58] LI P P, DUAN Y M, LU Y, *et al.* Nanocrystalline structure control and tunable luminescence mechanism of Eu-doped CsPbBr₃ quantum dot glass for WLEDs [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(12): 6630-6636.
- [59] LI X Y, YU Y L, HONG J Q, *et al.* Optical temperature sensing of Eu³⁺-doped oxyhalide glasses containing CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116897-1-8.
- [60] YU Y X, SHAO G Z, DING L, *et al.* Ultra-stable Eu³⁺-doped CsPbCl₂Br₁ perovskite quantum dots glass for optical temperature sensing [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(12): 1497-1505.
- [61] WEI K, LI P P, DUAN Y M, *et al.* Temperature-dependent color-tunable luminescence in CsPbBr₃:Dy³⁺ glass ceramic [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, 570: 121022-1-7.
- [62] YANG Q H, ZHAO L, FANG Z H, *et al.* Transparent perovskite glass-ceramics for visual optical thermometry [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(6): 712-717.
- [63] ZHANG Y Q, LIU J M, ZHANG H L, *et al.* Ultra-stable Tb³⁺:CsPbI₃ nanocrystal glasses for wide-range high-sensitivity optical temperature sensing [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(15): 6023-6030.
- [64] CAO L Y, SI S C, YU J B, *et al.* A precisely space-separated strategy of donor-acceptor for intense red emitting composite borosilicate glass co-doped with CsPbCl₃ quantum dots and Mn²⁺ ions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 417: 129177-1-8.
- [65] CHEN Y, SHEN L L, LIU J M, *et al.* Eco-friendly Mn-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystal glass with blue-red emission for indoor plant lighting [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(6): 2579-2587.
- [66] HE M L, CHENG Y Z, YUAN R R, *et al.* Mn-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission for WLED [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 152: 146-154.
- [67] ZHUANG B, LIU Y, YUAN S, *et al.* Glass stabilized ultra-stable dual-emitting Mn-doped cesium lead halide perovskite quantum dots for cryogenic temperature sensing [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(32): 15010-15016.
- [68] ZHANG H, YANG Z, ZHAO L, *et al.* Long persistent luminescence from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(18): 2000585-1-8.
- [69] PENG Q P, WANG T, TANG H T, *et al.* Up-converted long persistent luminescence from CsPbBr₃ nanocrystals in glass [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2022, 16(12): 2200449-1-7.
- [70] YANG Z, ZHAO L, LI M X, *et al.* Perovskite quantum dots growth *in situ* in transparent medium for short wavelength shielding [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(8): 4150-4158.



尹博钊(1998-),男,陕西咸阳人,博士研究生,2020年于华南理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点玻璃方面的研究。

E-mail: yinbzh@126.com



董国平(1983-),男,江苏常州人,博士,教授,博士生导师,2010年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光学玻璃与光纤器件的研究。

E-mail: dgp@scut.edu.cn