

文章编号: 1000-7032(2021)05-0605-15

# 铯铅卤化物钙钛矿量子点从玻璃中析出的诱导因素

兰月梅<sup>1</sup>, 王 栋<sup>1</sup>, 张国星<sup>1</sup>, 饶朋朋<sup>1</sup>, 谭骏昊<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:** 铯铅卤化物( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ )钙钛矿量子点以其优异的光电性能(如可调的发射光谱、高色纯度和量子效率等)引起了研究者的广泛关注,但较差的水稳定性、热稳定性和光稳定性等缺点极大地限制了其在光电器件中的应用。目前,提高铯铅卤化物钙钛矿量子点稳定性的一种有效方法是将 $\text{CsX}$ 和 $\text{PbX}_2$ 加入惰性玻璃陶瓷基质中,只要外界提供的能量可以克服成核和晶体生长的能量障碍,玻璃中就会析出铯铅卤化物钙钛矿量子点。本文重点介绍了热处理、激光、应力和水四种铯铅卤化物钙钛矿量子点从玻璃中析出的诱导因素,并分析了每种诱导因素的优缺点,最后提出了每种诱导因素相对适合的玻璃陶瓷和一些建议。

**关键词:** 钙钛矿量子点; 微晶玻璃; 诱导因素; 光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210011

## Inducing Factors for Precipitation of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots from Glass

LAN Yue-mei<sup>1</sup>, WANG Dong<sup>1</sup>, ZHANG Guo-xing<sup>1</sup>, RAO Peng-peng<sup>1</sup>,  
TAN Jun-hao<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:** Cesium lead halide ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) perovskite quantum dots have attracted wide attention of researchers due to their excellent photoelectric properties such as adjustable emission spectra, high color purity and high quantum efficiency. Poor water stability, thermal stability, and light stability greatly limit its application in optoelectronic devices. At present, an effective way to improve the stability of cesium lead halide perovskite quantum dots is adding  $\text{CsX}$  and  $\text{PbX}_2$  to the glass ceramic matrix. As long as the energy provided by the outside can overcome the energy barriers of nucleation and crystal growth, cesium lead halide perovskite quantum dots will be precipitated from glass. This paper focuses on four inducing factors for the precipitation of cesium lead halide perovskite quantum dots from glass, namely heat treatment, laser, stress and water. Finally, this paper analyzes the advantages and disadvantages of each inducing factor, and puts forward the suitable glass ceramics and some suggestions for each inducing factor.

**Key words:** perovskite quantum dot; glass ceramics; inducing factor; photoluminescence

收稿日期: 2021-01-02; 修订日期: 2021-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(51602227, 51802228, 51902226); 广东省创新创业训练项目(S202011349087, pdjh2019b0499, pdjh2020b0608)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51602227, 51802228, 51902226); University Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of Guangdong Province(S202011349087, pdjh2019b0499, pdjh2020b0608)

## 1 引 言

铯铅卤化物( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )钙钛矿量子点(Perovskite quantum dots, PQDs)是一种直接带隙半导体材料<sup>[1]</sup>,同时具有高光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY, 可达 90%)、可调谐的带隙、宽吸收带、尺寸依赖的发射波长、宽色域和窄半峰宽(低至 12 nm)<sup>[2-10]</sup>等优点,还可以通过卤素离子交换、离子掺杂等方式获得波长可调谐的发光材料,因此在发光二极管<sup>[11]</sup>、显示器<sup>[12-13]</sup>、激光器<sup>[8]</sup>、太阳能电池<sup>[14]</sup>、高能辐射探测器<sup>[15-18]</sup>和光电探测器<sup>[19-22]</sup>方面有诸多应用。但是, $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的稳定性差,在光、热以及潮湿环境下容易发生分解,导致发光性能降低。此外, $\text{CsPbX}_3$  PQDs 具有较强的阴离子交换特性,两种不同组分的量子点混合时,会反应生成一种新的量子点材料,其发出的光也不同于两种组分所发光的直接复合,而是一种中间色。 $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的不稳定性限制了它在光电器件中的应用<sup>[23-26]</sup>。

因此,保持  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 优异的光学性能的同时提高其稳定性是目前该材料研究面临的主要问题之一。文献报道了多种提高  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 稳定性的方法,如离子掺杂、表面钝化、表面包覆等。其中表面包覆研究较多,即在  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 表面包覆一层稳定的、透光性良好的无机或高分子材料以阻挡  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 与水分和氧气等接触,同时又可以防止阴离子迁移形成新的物相<sup>[27]</sup>。常用的包覆材料包括无机氧化物( $\text{SiO}_2$ <sup>[28]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[29]</sup>、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[29]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[30]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[31]</sup>)、介孔材料(介孔二氧化硅<sup>[32]</sup>、金属-有机框架<sup>[33]</sup>)、聚合物材料(聚苯乙烯<sup>[34]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[35]</sup>、聚偏二氟乙烯<sup>[36]</sup>)和核-壳结构( $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ <sup>[37]</sup>、 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ <sup>[38]</sup>、 $\text{CsPbBr}_3/\text{Rb}_4\text{PbBr}_6$ <sup>[39]</sup>)等。然而,这些外壳或包覆材料只能降低或减缓外界环境因素对  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的侵蚀,进而导致保护策略失败。

包覆策略失败的主要原因有 3 个:(1)外壳或基体材料不能完全保护  $\text{CsPbX}_3$  PQDs,如暴露有孔隙结构的多孔基体材料,不能完全将  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 与水分和氧气隔绝;(2)外壳或基体材料稳定,可完全覆盖在  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 上,如无机氧化物

( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ),但密度不够,仍有一些形态针孔,导致外部  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  的高透过率;(3)外壳或基体材料本质上不稳定,如无机盐( $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ 、 $\text{Rb}_4\text{PbBr}_6$ )仍对水分和氧气敏感<sup>[27]</sup>。

玻璃是一种非晶态固体,从热力学观点看,它是一种亚稳态,较之晶态具有较高的内能,在一定的条件下,可转变为结晶态。微晶玻璃就是人们充分利用玻璃在热力学上的有利条件而获得的新材料。

微晶玻璃(Glass ceramics, GCs)又称玻璃陶瓷,是将特定组成的基础玻璃在加热过程中通过晶化而制得的含有大量微晶相及玻璃相的多晶固态材料。GCs 既不同于陶瓷,也不同于玻璃,兼具玻璃和陶瓷的特性、分散晶体的功能、物理化学性质稳定、透过率高等优点,既可以隔绝量子点与水、氧气等环境接触<sup>[40]</sup>,又对其光学性能没有影响<sup>[41-42]</sup>,使 GCs 成为新一代理想的提高  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 稳定性的材料,具有从光学到光子学的广泛应用。

GCs 是一种多晶固态材料,具有极长的弛豫时间,因此在从外界获得能量时,玻璃倾向于结晶,从而超越了阻碍结晶的能量屏障<sup>[43]</sup>。纳米级的原子重排加热后引发晶体成核和生长,导致玻璃与分散在玻璃中的晶体形成复合物<sup>[44-45]</sup>。玻璃和均匀分布在玻璃中的晶体,一方面由于晶体析出赋予玻璃新的功能,如玻璃中  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的析出赋予玻璃发光的功能,使无色透明的玻璃可以发射各种波长的光;另一方面,由于玻璃的保护,在玻璃中析出的晶体稳定性也得到提高,如  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的稳定性在玻璃的保护下明显提高<sup>[46-47]</sup>。

此外,当今市场上主流的固态照明光源是基于 InGaN 芯片的白光发光二极管(Light-emitting diode, LED),主要的方案是通过蓝光 LED 芯片与可被蓝光激发的黄色荧光粉( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , YAG)组合来实现白光发射。但是,研究显示,InGaN LED 芯片存在“效率滚降”现象<sup>[48]</sup>,当驱动蓝光 LED 芯片的功率密度慢慢增加到一定程度时,蓝光 LED 芯片的出光效率反而会越来越快地衰减,导致激发功率较难提高,极大地限制了其在超大功率照明领域的应用。而 InGaN 基激光二极管(Laser diode, LD)芯片无“效率滚降”现象、

功率高、光电转换效率高、光功率输出大<sup>[49]</sup>。因此,用黄色荧光材料将蓝色激光转换成白光的激光照明将取代白光 LED 照明,成为新一代照明光源。

但是,当高功率激光光源直接照射在荧光材料表面上时,荧光材料会迅速产生大量的热,而热不能及时散出去,荧光材料的发光性能会迅速衰减,故与高功率激光匹配的发光材料必须具有较高的耐热性。上述利用介孔材料、无机盐、高分子材料等包覆的 CsPbX<sub>3</sub> PQDs 无法满足这一要求。然而,玻璃基质与 CsPbX<sub>3</sub> PQDs 的复合材料(PQDs@ glass)不仅能够充分保护量子点免受外界因素干扰,还具有良好的透明性、较高的发光效率等优点。此外,PQDs@ glass 的玻璃化转变温度高,拥有良好的热稳定性,可长时间工作在高温环境中,并且还具有热导率高、热膨胀系数低等优点。因此,使用高功率蓝光 LD 芯片激发 PQDs@ glass 将会有很大的研究空间和更多的应用领域。

短短几年内,关于 PQDs@ glass 的文章相继被报道,复合材料的 PLQY 和稳定性都在逐渐同步提高,各种因素诱导 CsPbX<sub>3</sub> PQDs 从玻璃中析出的文献也逐渐被报道。本文系统地总结了 CsPbX<sub>3</sub> PQDs 从玻璃中析出的诱导因素的相关工作及对诱导因素进行了分类,依据复合材料的 PLQY 和稳定性分析了每种诱导因素的优缺点,最后提出了每种诱导因素相对适合的玻璃陶瓷和一些建议。

## 2 诱导 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 从玻璃中析出的四种因素

玻璃可以被认为是一种处于热力学亚稳态的固体材料,从理论上讲,在一定的条件下,可以克服玻璃的粘性和突破高的晶化势垒,驱动玻璃从非晶态向晶态的转变,从而促使分布在玻璃中的纳米级原子得到能量后晶体成核和生长。荧光粉已经成功和 GCs 复合,如 CaAlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup><sup>[50]</sup> 红色荧光粉已经在陶瓷中析出,且成功应用于高功率激光照明,相同的制备方法也适用于 CsPbX<sub>3</sub>@ glass 复合材料。近期,除了热诱导因素,应力、激光和水诱导因素将 CsPbX<sub>3</sub> PQDs 从 GCs 中成功析出也已相继被报道,我们将这四种诱导因素做了分类和总结。

### 2.1 热处理诱导量子点析出

热处理是传统的合成 PQDs@ glass 的制备方法,热处理工艺一般包括熔融、退火和热处理三个过程,有时只需要熔融和热处理两个过程。有些文献报道在热处理之前,玻璃结构不会发生变化,组成玻璃结构之外的原子(Cs<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和 Br<sup>-</sup>)的能量也很低,它们的结合是被禁止的。热处理之后,特别是当热处理温度接近玻璃化转变温度时,玻璃网络结构变得非常松散,Cs<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和 Br<sup>-</sup>的能量也很高,它们开始慢慢扩散并通过下述反应方程式:Cs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> = CsBr, Pb<sup>2+</sup> + Br<sup>-</sup> = PbBr<sub>2</sub>, CsBr + PbBr<sub>2</sub> = CsPbBr<sub>3</sub> 生成 CsPbBr<sub>3</sub> QDs,并随着热处理时间的延长,长大到一定的尺寸<sup>[2,51]</sup>。

从表 1 可以看出,少数氧化物玻璃融化需要很高的温度,析出晶体也需要很高的温度,如硅酸盐玻璃中有效组分 SiO<sub>2</sub> 的熔点最高,大约 1 650 °C;锗酸盐玻璃中有效组分 GeO<sub>2</sub> 的熔点较高,约为 1 100 °C;大多数氧化物玻璃中的有效组分的熔点较低,如碲酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃中有效组分 TeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点较低,为 340 ~ 733 °C。所以硅酸盐玻璃和锗酸盐玻璃的熔融温度和热处理温度比其他玻璃相对要高。

表 1 各种玻璃基质有效组分的熔点

Tab. 1 Melting point of effective components of various glass substrates

玻璃基质	有效组分	熔点/°C
碲酸盐玻璃	TeO <sub>2</sub>	733
硅酸盐玻璃	SiO <sub>2</sub>	~1 650
锗酸盐玻璃	GeO <sub>2</sub>	~1 100
磷酸盐玻璃	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	~180
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	340
硼酸盐玻璃	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	171
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~450

#### 2.1.1 高温诱导析出量子点

硅酸盐玻璃是实用价值最大、产量最大、种类最多的一类玻璃。由于其具有很多优点,如资源广泛、价格低廉、对常见试剂和气体介质有优异的光学、化学稳定性、硬度高、工业生产方法比较简单等,因此它很早即为人们所熟知并进行大量生产,对其研究也最为深入。一般硅酸盐玻璃的高温熔融过程需要大约 1 000 ~ 1 300 °C,热处理温度需要 400 ~ 550 °C。

锌硼硅酸盐玻璃是常见的硅酸盐玻璃之一,

其中的基础组分是  $\text{SiO}_2$ , 其熔融温度和热处理温度较高。Liu 等<sup>[52]</sup>首次在锌硼硅酸盐玻璃基质中通过熔融温度为 1 200 °C、热处理温度为 450 ~ 560 °C 析出可调谐的窄带发射的  $\text{CsPbI}_3$  PQDs 发光材料, 且  $\text{CsPbI}_3$  PQDs 在玻璃基质中的热稳定性和空气稳定性明显提高, 但是 PLQY 较低; 之后, Yuan 等<sup>[32]</sup>采用相似的温度析出了高 PLQY 的  $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$  和  $\text{CsPbI}_3$  PQDs, PLQY 分别为 42.5%、15.5%、17.6%; 随后, 在相似高温中合成的全光谱  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}, \text{Br}/\text{I}$  和  $\text{I}$ )<sup>[53]</sup>、 $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 超晶格<sup>[54]</sup>相继被报道, 并且样品的发光性能和稳定性一直在继续提高。

在  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 硅酸盐玻璃中掺杂稀土离子 ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和金属离子 (如  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等) 不仅可以部分取代铅, 而且可以提高  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的光学性能<sup>[55]</sup>。例如, 将  $\text{Eu}^{3+}$  离子引入到  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs<sup>[56]</sup> 玻璃中, 一方面,  $\text{Eu}^{3+}$  离子取代了  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的  $\text{Pb}^{2+}$  位点; 另一方面, 过量的  $\text{Eu}^{3+}$  离子提供了一个孤立的发光中心。因此  $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$  PQDs 玻璃中有两个发光中心, 形成了一种多重发光现象, PLQY 由 35.2% 提高到 73.5%;  $\text{CsPbBr}_3:\text{Sm}^{3+}$  PQDs<sup>[57]</sup> 的 PLQY 可高达约 80%;  $\text{CsPbBr}_3:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  PQDs<sup>[58]</sup> 玻璃中  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递使玻璃表现出绿色到红色的强多色发射; 掺  $\text{Mn}^{4+}$  的  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  PQDs<sup>[59]</sup> 和  $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  PQDs<sup>[60]</sup> 玻璃空气稳定性和热老化稳定性显著提高; 掺  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs<sup>[4]</sup> 玻璃不仅拥有高的 PLQY (高达 84.3%), 且拥有优异的水稳定性; 掺  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs<sup>[61]</sup> 玻璃的 PLQY 从 32% 增加到 36%;  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{I}_3$  PQDs<sup>[62]</sup> 玻璃的水/热稳定性显著增强;  $\text{K}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{PbBr}_3$  PQDs<sup>[63]</sup> 玻璃的 PLQY 高达 62%。由于  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的半径相似,  $\text{Sn}^{2+}$  被认为是取代  $\text{Pb}^{2+}$  制备绿色环保无铅量子点的最佳候选之一<sup>[55]</sup>。Liu 等<sup>[55]</sup>首次在锌硼硅酸盐玻璃中通过不同热处理温度和时间合成了  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$  PQDs 玻璃, 该玻璃保持  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 主体的立方晶体结构, 在潮湿空气中可稳定数月, 具有良好的空气稳定性和热稳定性。

此外, 磷硅酸盐玻璃组分中也含有  $\text{SiO}_2$ , 所以也需要较高的熔融温度和热处理温度。Ai 等<sup>[64]</sup>采用熔融温度为 1 150 °C、热处理温度为

430 °C 在磷硅酸盐玻璃中析出  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs, 通过调节热处理条件, 吸收带从 432 nm 调谐到 508 nm, PL 带可在 485 ~ 521 nm 之间调谐, 内外 PLQY 分别为 51.5% 和 38.8%;  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) PQDs<sup>[65]</sup> (熔融温度为 1 100 °C、热处理温度为 460 °C) 成功地与惰性磷硅酸盐玻璃基体结合, 热稳定性优于胶体量子点;  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{EuPO}_4$  的双相玻璃<sup>[66]</sup> (熔融温度为 1 100 °C) 在 303 ~ 483 K 范围内实现了超高灵敏度的自校准测温。

锆酸盐玻璃中有效组分  $\text{GeO}_2$  的熔点较高, 需要较高的温度才可以融化玻璃和析出量子点。Pang 等<sup>[67]</sup>精心设计组分, 使用熔融温度为 1 150 °C 和热处理温度为 440 ~ 520 °C 的条件下在硼锆酸盐玻璃中成功地析出了  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs, 不仅保持了高的 PLQY (450 nm 激发时的 PLQY 为 43%) 和窄带宽 (22 nm), 而且在水、热和紫外/蓝光方面表现出稳定性;  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 玻璃<sup>[68]</sup> (熔融温度为 1 200 °C、热处理温度为 480 ~ 540 °C) 热稳定性和光稳定性得到了很大的改善, 并且强激光辐照对  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 的损伤可以通过热退火得到恢复; 含 Tm:  $\text{NaYbF}_4$  上转换纳米晶 (Upconverting nanocrystals UCNCs) 和  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的新型双相玻璃<sup>[69]</sup> 也在熔融温度为 1 000 °C、热处理温度为 500 °C 的条件下合成, 且具有高的水稳定性。

### 2.1.2 低温诱导析出量子点

大多数氧化物玻璃融化和析出晶体需要较低的温度, 熔融温度只需要 650 ~ 800 °C, 热处理温度仅需要 250 ~ 350 °C。如碲酸盐玻璃具有低熔点、低声子能量 (600 ~ 800  $\text{cm}^{-1}$ )、高抗失透性、高耐热性和化学耐久性以及从可见光到中红外光谱区域的高透明度等优点<sup>[70]</sup>; 硼锆酸盐玻璃熔点低, 声子的最大能量合适, 卤化物溶解度适中<sup>[71]</sup>, 也是很好的玻璃基质; 磷酸盐玻璃和硼酸盐玻璃中有效组分  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的熔点也较低, 也可以使用低温融化玻璃和析出量子点。

碲酸盐玻璃中有效组分  $\text{TeO}_2$  的熔点是 733 °C, 所以熔融玻璃和析出量子点只需要较低的温度。 $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 玻璃<sup>[72]</sup> (熔融温度为 650 °C、热处理温度为 280 °C) PLQY 高达 70%, 样品拥有极高的水、热、光稳定性; Li 等<sup>[73]</sup>采用熔融温度为 750 °C、热处理温度为 280 ~ 320 °C 合成了具有发光可调的铊掺杂量子点玻璃材料。在该材料中, 玻璃基体中  $\text{Eu}^{3+}$  发射红光,  $\text{CsPbBr}_3$  量子点发射

绿光, CsEuBr<sub>3</sub> 量子点产生蓝色发射, 前驱体玻璃 PLQY 达到了 9%, Eu<sup>3+</sup> 掺杂后提高到 17%; 含 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 Yb/Ln (Ln = Er, Tm) 掺杂 TeO<sub>2</sub> 基玻璃<sup>[74]</sup> (熔融温度为 800 °C、热处理温度为 350 °C) 复合材料在 980 nm 激光激发下产生绿色 (Er<sup>3+</sup>)、红色 (Er<sup>3+</sup>) 和蓝色 (Tm<sup>3+</sup>) 上转换发光, 且表现出优异的耐水性。

磷酸盐玻璃中有效组分 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔点较低, 为 340 °C, 所以采用低的熔融温度和热处理温度即可。Ai 等<sup>[75]</sup> 研究了嵌入磷酸盐玻璃基质中的 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的温度和尺寸依赖的 PL。Li 等<sup>[76]</sup> 通过改变磷酸盐玻璃基质中 Cl、Br、I 3 种卤素元素的比例, 采用熔融温度为 650 °C、热处理温度为 300 ~ 340 °C 成功地制备了一系列均匀的 CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) PQDs 玻璃, 实现了可见光波段的全光谱 (405 ~ 690 nm) 发射。与国家电视标准委员会 (National television standards committee, NTSC) 标准对比, CsPbBr<sub>3</sub>、CsPbCl<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> PQDs 玻璃具有更宽的色域, 从典型的紫色到红色。

磷硼酸盐玻璃中有效组分 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点都低, 分别为 340 °C 和 450 °C。Zhuang 等<sup>[77]</sup> 通过熔融温度为 800 °C 和热处理温度为 350 °C 制备

了掺杂 Mn<sup>2+</sup> 离子的 CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> PQDs 玻璃, 样品双色发光且水稳定性高; CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I 及其混合物) PQDs<sup>[42]</sup> 通过熔融温度为 800 °C 和热处理温度为 300 ~ 400 °C 嵌入玻璃, 实现了在 400 ~ 750 nm 的整个可见光谱范围内的多色可调谐发射, 耐湿性和热稳定性得到了显著提高。Zhang 等<sup>[78]</sup> 利用熔融淬火技术在多组分硼酸盐玻璃中制备了 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs, 最佳 PLQY 为 86.9% (重复性测量期间最高 PLQY 为 91.6%), 3 个月 后测得 PLQY 值仍很稳定。

## 2.2 应力诱导量子点析出

传统上, 玻璃结晶仅在前驱体玻璃经受高于玻璃化转变温度的热处理时进行。热供应能量使玻璃粘度降低, 结构松弛, 原子或结构单元容易扩散和重排, 玻璃容易成核和晶体生长<sup>[10]</sup>。最近的一项研究<sup>[79]</sup> 发现, 当非晶体转化成晶体时, 出现了一个意想不到的机械发光现象, 其原因是应力诱导使 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 在磷酸盐玻璃表面析出。如图 1 所示, 机械力一方面破坏玻璃网络的 P—O—P 键, 为 CsPbBr<sub>3</sub> 成核和生长提供能量; 另一方面, 产生剪切应力使剪切带反向移动, 增加玻璃组分之间的接触概率, 避免结晶结构单元的长距离迁移。

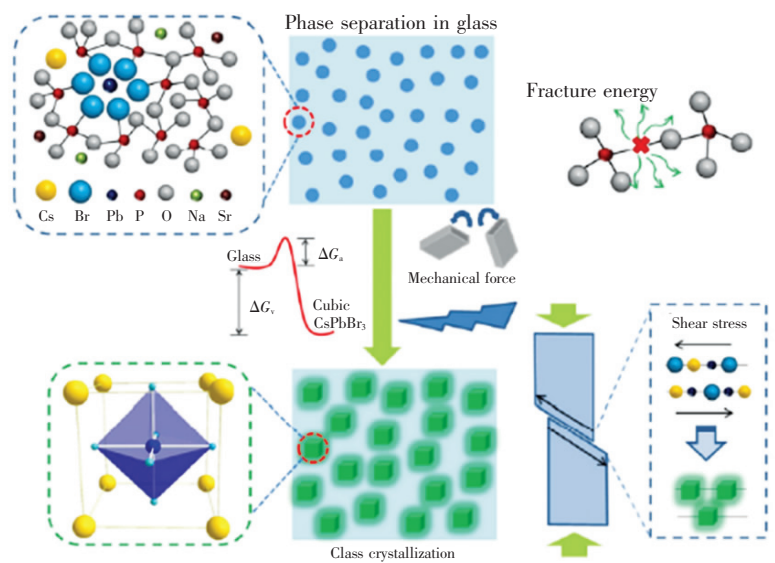


图 1 应力诱导玻璃结晶机理示意图<sup>[79]</sup>

Fig. 1 Schematical illustration of the stress-induced glass crystallization mechanism in PPNCs glass<sup>[79]</sup>

应力诱导的玻璃结晶还得益于 CsPbBr<sub>3</sub> 的离子性质, 以及玻璃体系中的松散网络和适当的无定形相分离结构导致的强烈结晶趋势。该方法制备的 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 有很好的热稳定性 (图

2(a)) 和光稳定性 (图 2(c)), 唯一遗憾的是量子效率偏低, 为  $(20 \pm 3)\%$ 。

应力诱导相变与传统的热致相变机制不同, 玻璃网络键合的断裂为成核和生长提供了能量,

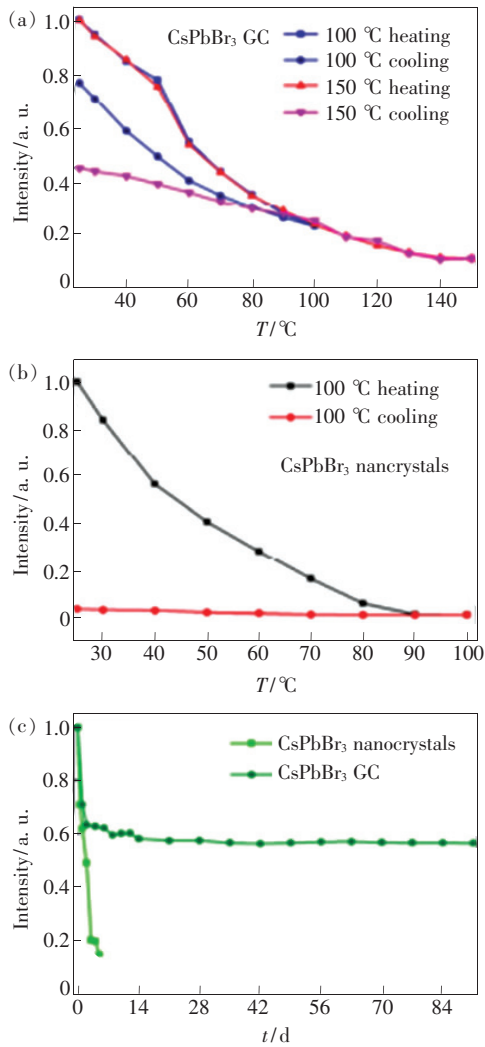


图 2 (a) CsPbBr<sub>3</sub> GCs 通过两个加热/冷却循环(100 °C 和 150 °C)的激子发光的温度相关发射强度; (b) CsPbBr<sub>3</sub> PQRs 通过一个加热/冷却循环(100 °C 和 100 °C)的激子发光的温度相关发射强度; (c) CsPbBr<sub>3</sub> GCs 和 CsPbBr<sub>3</sub> PQRs 紫外光稳定性的比较<sup>[79]</sup>。

Fig. 2 (a) Temperature-dependent emission intensities for the excitonic luminescence of CsPbBr<sub>3</sub> GCs via two heating/cooling cycles (100 °C and 150 °C). (b) CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals via a 100 °C heating-cooling cycle. (c) Comparison for UV light photostability between CsPbBr<sub>3</sub> GCs and CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals<sup>[79]</sup>.

而剪切应力避免了结构单元的长距离迁移。这种独特的机械发光现象使普通策略无法实现的动态可视化成为可能,开辟了新的应用领域,如压力敏感的玻璃铅笔,以方便了解人们的写作习惯,以及具有良好灵敏度和选择性的 Pb<sup>2+</sup> 检测。

### 2.3 水诱导量子点析出

水诱导玻璃表面结晶的原理(如图 3)是:水中的羟基使玻璃结构中的 [P—O—P] 键断裂,导致量子点形成活化能降低,从而诱导 PQRs 从玻璃结构中析出。Wang 等<sup>[80]</sup>探索了一种新的非热诱导相变过程,即以低熔点锡氟磷酸盐玻璃为前驱体,水诱导(将前驱体玻璃置于相对湿度为 70% 的湿室中保存 30 min)合成 CsPbBr<sub>3</sub> PQRs。

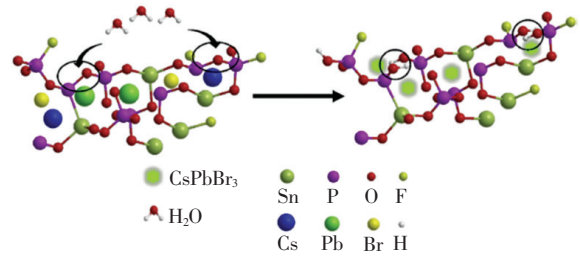


图 3 水诱导氟磷酸锡玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 可能的表面结晶过程<sup>[80]</sup>

Fig. 3 Possible surface crystallization process of CsPbBr<sub>3</sub> in tin fluorophosphate glass by water-induced<sup>[80]</sup>

CsPbBr<sub>3</sub> PQRs 具有高热、光稳定性,当样品冷却时,CsPbBr<sub>3</sub> 的 PL 强度略有下降,在升温过程中,CsPbBr<sub>3</sub> 的 PL 恢复了初始的发射强度(图 4);

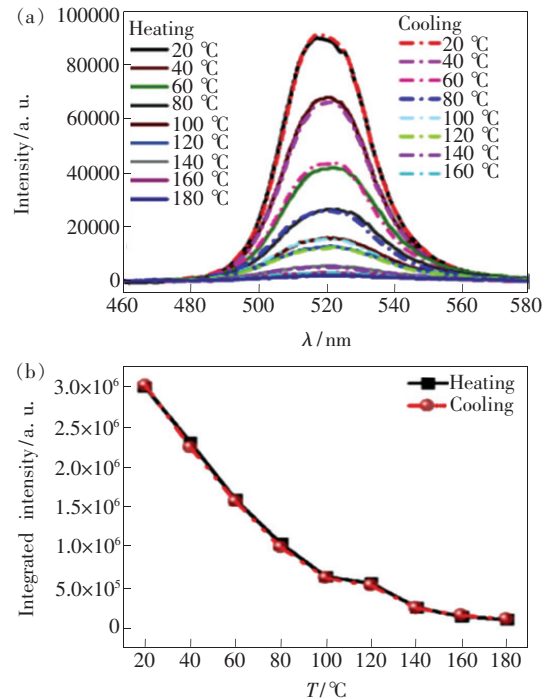


图 4 CsPbBr<sub>3</sub> 玻璃的温度依赖性 PL 谱和积分 PL 强度<sup>[80]</sup>

Fig. 4 Temperature-dependent PL spectra and integrated PL intensities of CsPbBr<sub>3</sub> glass<sup>[80]</sup>

温度依赖的 PL 光谱的移动主要是由于热膨胀和电子相互作用<sup>[68]</sup>。用 365 nm 紫外线灯(20 W)照射 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 24 h 后, PL 强度和半峰宽没有显著变化。通过调节原始组分中卤素的组成比例, 水处理就可以形成发射波长覆盖整个可见光范围的 CsPbX<sub>3</sub> PQDs, 且具有高稳定性。但量子效率值为 24.3%, 低于其他样品玻璃中的 CsPb-Br<sub>3</sub> 量子点, 可能是由于表面结晶产生的量子点缺陷态的存在<sup>[42]</sup>。

#### 2.4 激光诱导量子点析出

超短脉冲激光, 即飞秒(femtosecond, fs)激光, 具有脉宽窄、峰值能量高、热影响区小等优点<sup>[81]</sup>, 已被证明是微机械加工和诱导透明材料(包括玻璃和单晶)中纳米晶结晶的有力工具<sup>[82]</sup>。在飞秒激光辐照下, 玻璃中某些金属元素的氧化还原反应被触发, 在辐照后的热退火过程中形成各种类型的金属纳米粒子。在高重复频率飞秒激光辐照下, 光电离和电子-声子耦合引起的热效应可导致非线性晶体在激光辐照区的有效热积累和同时沉淀。透明玻璃内部量子点的形成依赖于通过与短脉冲激光相互作用的非线性多光子吸收, 特别是对于提供极高峰值功率的飞秒激光。飞秒激光辐照热效应还可以导致元素的有效迁移, 并在焦点附近形成某些纳米晶体<sup>[81]</sup>。

Huang 等<sup>[83]</sup>利用钙钛矿固有的离子性质和

较低的形成能, 使用计算机控制台, 飞秒激光可以以 3D 方式打印复杂的图案。该方法的优越性在于, 可以通过调整激光功率密度、激光曝光时间和样品台的移动速度等, 实现对构建区域的大小和 PL 强度的调整。并且发光的量子点被无机玻璃基质很好地保护, 产生稳定的 PQDs(如图 5)。

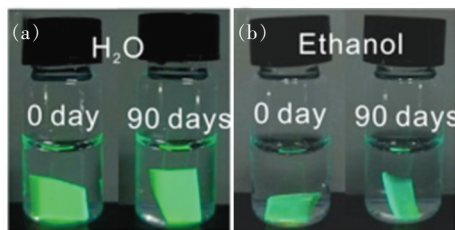


图 5 在紫外线照射下, CsPbBr<sub>3</sub> QD 玻璃在去离子水(a)和乙醇(b)中随着储存时间的延长而发光的照片<sup>[83]</sup>。

Fig. 5 Luminescent photographs of CsPbBr<sub>3</sub> QD-doped glass in deionized water(a) and ethanol(b) with elongation of storing time under UV irradiation<sup>[83]</sup>

上面的工作中只通过飞秒激光辐照和热退火合成 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 绿光发射, 随后, 用相同的方法(如图 6), 使用飞秒激光照射和随后的低温热处理制备出蓝色发射的 CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> PQDs 玻璃<sup>[82]</sup>, 这是直接热处理不能诱导的。在激光聚焦区周围结晶和擦除, 在信息存储、三维显示、防伪标签和信息安全保护等领域具有广阔的应用前景。

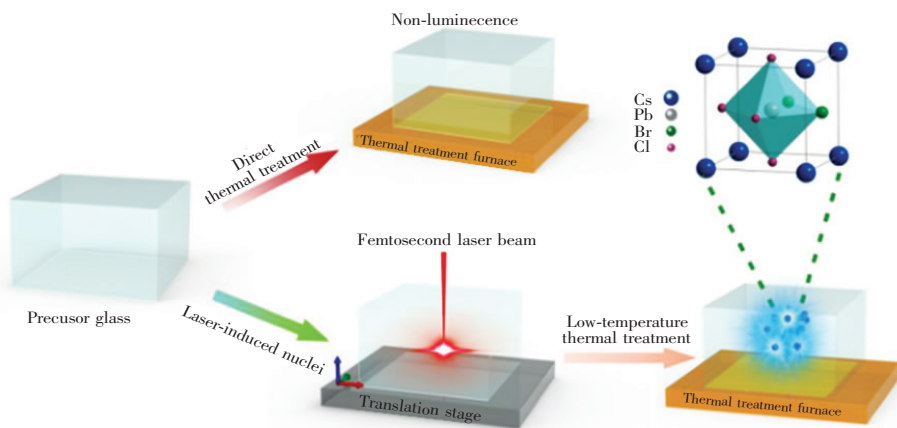


图 6 飞秒激光在玻璃内部局部诱导形成 CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> PQDs 示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of the fs-laser-induced formation of CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> PQDs inside glass in a localized fashion<sup>[82]</sup>

Hu 等<sup>[81]</sup>采用相同的合成方法实现了 CsPb-Br<sub>3</sub> PQDs 的空间和尺寸控制。利用飞秒激光的重复频率、脉冲能量、扫描速率等参数对 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 在玻璃中的生长进行调控, 实现了从蓝光到绿光范围的发光调谐。通过设计合理的 CsPbBr<sub>3</sub>

网络结构, 减少自吸收发射, 利用飞秒激光辐照制备的太阳能聚光器可以实现光谱转换, 提高太阳能电池的量子效率。利用该方法制备了发光太阳能聚光器, 并通过降低钙钛矿型纳米晶的自吸收来提高太阳能电池的量子效率。

### 3 各种诱导因素的优缺点

目前已有许多文献报道证明通过四种适当的后处理可在多种玻璃基质中析出  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) PQDs, 例如  $\text{TeO}_2$  基玻璃、磷酸盐玻璃、锆硼酸盐玻璃、锌硼硅酸盐玻璃、磷硅酸盐玻璃、磷硼酸盐玻璃, 并研究了诱导因素对 PQDs 微观结构、稳定性和发光性能的影响。

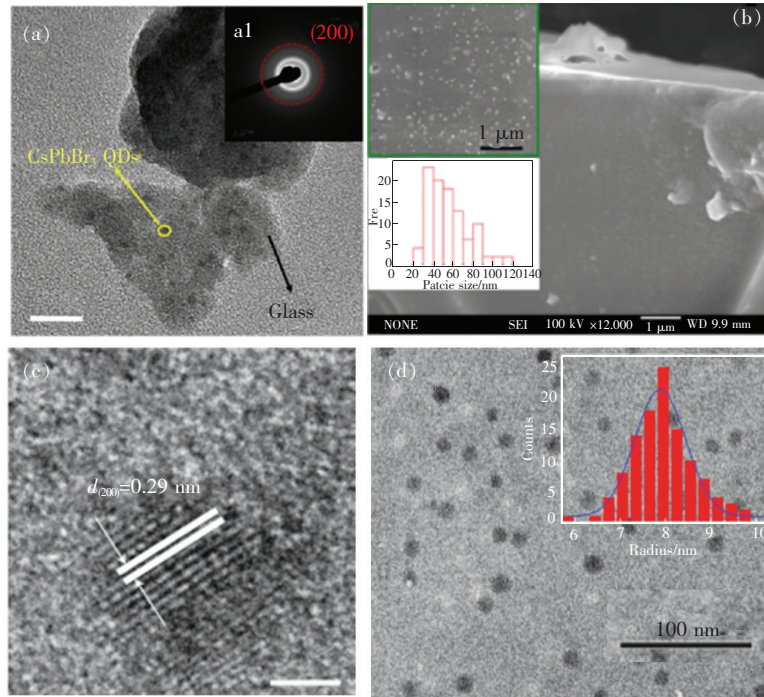


图 7 不同诱导因素促使玻璃基质中析出  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的 TEM 和 HR-TEM 图<sup>[80,78,83,51]</sup>。(a)水诱导因素;(b)力诱导因素;(c)光诱导因素;(d)热诱导因素。

Fig. 7 TEM and HR-TEM image of  $\text{CsPbBr}_3$  precipitation in glass matrices induced by different inducing factors<sup>[80,78,83,51]</sup>. (a) Water inducing factor. (b) Force inducing factor. (c) Light inducing factor. (d) Heat inducing factor.

### 3.2 诱导因素对 $\text{CsPbBr}_3$ PQDs 发光性能的影响

由表 2 可以看出,热处理制备方法制备技术成熟、工艺简单,且制备的材料发光均匀、量子效率最高,但是该方法需要使用高温连续处理,耗能较高,成本高昂,不符合节能环保的要求;激光诱导析出的 PQDs 材料是通过非线性多光子吸收与激光物质相互作用在玻璃中形成的,在热驱动下,形成晶核长大聚集成 PQDs,且合成方法节能环保,但样品的发光性能有待提高。 $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) PQDs 在玻璃中析出的因素无论是热处理还是激光诱导,最终都是因为热驱动析出。水诱导制备方法简单,比较节能

### 3.1 诱导因素对 $\text{CsPbBr}_3$ PQDs 微观结构的影响

从图 7 的透射电镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 和高分辨透射电镜 (High-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 图可以明显看出,不论是哪种诱导因素,在玻璃基质中都可以析出分布均匀的  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs, 并且  $\text{CsPbBr}_3$  PQDs 的粒径尺寸都在 10 nm 左右。

环保,但诱导析出的样品量子效率低,并且适用的玻璃基质较少;应力诱导玻璃结晶发生在一定的玻璃成分范围内,且只有当局部应力超过表 2 不同诱导因素促使玻璃基质中析出  $\text{CsPbBr}_3$  的量子效率

Tab. 2 Quantum efficiency of different inducing factors to precipitate  $\text{CsPbBr}_3$  in the glass matrix

诱导因素	玻璃基质	量子效率/%	参考文献
水	锡氟磷酸盐	24	[80]
力	磷酸盐	$20 \pm 3$	[79]
光	硼硅酸盐	~	[83]
热	锌硼硅酸盐	87	[51]



某个极限时才会诱导玻璃结晶。

### 3.3 诱导因素对 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 稳定性的影响

在已报道的文献中(表 3),激光和热诱导因素不仅促使玻璃基质内部析出 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs,而且选择的玻璃基质材料稳定性很好,所以被

玻璃保护的 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的稳定性也很好。相反,水和应力诱导因素促使玻璃基质表面析出 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs,选择的玻璃基质材料稳定性较弱,所以被玻璃保护的 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的稳定性也较差。

表 3 不同诱导因素促使玻璃基质中析出 CsPbBr<sub>3</sub> 的稳定性

Tab.3 Stability of CsPbBr<sub>3</sub> precipitation in glass matrices induced by different inducing factors

诱导因素	玻璃基质	稳定性	参考文献
水	锡氟磷酸盐	24 h 后,PL 强度没有明显变化;100 °C,PL 强度保持在初始的 20%	[80]
力	磷酸盐	14 d 后,PL 强度保持在初始的 60%	[79]
光	硼硅酸盐	90 d 后,PL 强度没有明显变化	[83]
热	铈硼硅酸盐	365 nm 紫光 360 h 几乎不变	[52]
		水中浸泡 30 d 后,几乎 100% 的发光仍然存在;水中浸泡 90 d,发光强度是原来的 88%	[53]
		从室温到 200 °C 循环测光谱,发现其发光强度下降至初始强度的 60%	[54]

综上所述,CsPbX<sub>3</sub> PQDs 玻璃与薄膜和复合材料相比,它们不仅具有优异的机械和热稳定性,而且有利于抑制阴离子交换反应;与胶体 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs(50% ~ 90% PLQY)相比,嵌入玻璃中的 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的 PLQY 值相对较低,这可能是由于玻璃和 PQDs 之间的界面缺陷或通过熔融淬火后高温结晶产生的 PQDs 中形成的结构缺陷造成的<sup>[40,42,65,73]</sup>;但是与胶体对应物相比,将 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 嵌入玻璃中可以明显提高其稳定性。

## 4 应用

CsPbX<sub>3</sub> PQDs@glass 由于优异的光电性能在发光器件中具有潜在优势,下面将从白光照明、背光显示、防伪技术、数据存储、Pb<sup>2+</sup> 检测方面简单介绍其应用。

### 4.1 白光照明

Pang 等<sup>[67]</sup>以绿色发光 CsPbBr<sub>3</sub> QDs@glass 和红色发光 Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉玻璃板为色转换器,制备了一种全无机白光发光二极管,其性能达到了 NTSC 标准的 125% (如图 8)。

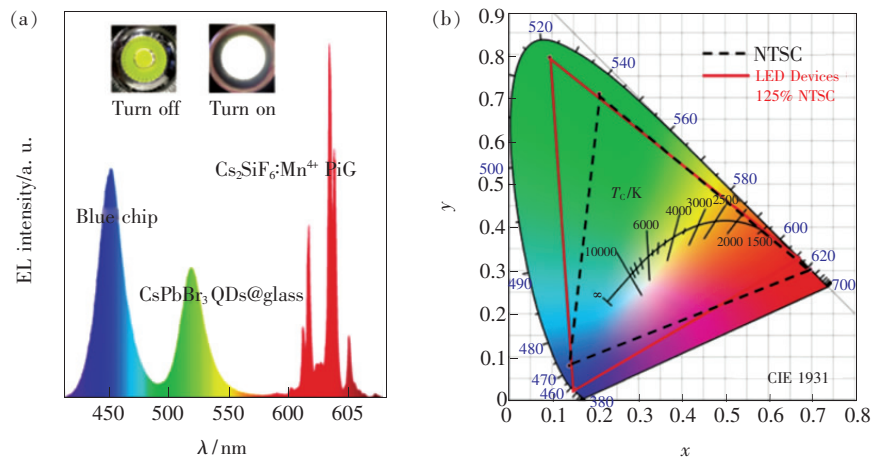


图 8 (a)由 CsPbBr<sub>3</sub> QDs@glass、Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>-PiG 制作的白光 LED 器件和 450 nm 蓝色 LED 芯片的 EL 光谱,插图显示了未加工的白光 LED 器件,工作电流为 20 mA;(b) NTSC 标准的颜色空间(黑色虚线)和白色 LED 器件(红色线)<sup>[66]</sup>。

Fig.8 (a)EL spectrum of a white LED device fabricated from CsPbBr<sub>3</sub> QDs@glass, Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>-PiG, and a 450 nm blue LED chip. The inset shows the as-fabricated white LED device without/with an operating current of 20 mA. (b) Color space of a NTSC standard(black dashed line) and the white LED device(red line)<sup>[66]</sup>.

## 4.2 背光显示

Yang 等<sup>[84]</sup> 作为概念验证实验,封装了 CsPbX<sub>3</sub>@glass 基白光 LED 器件并应用于背光显示器,分别覆盖了 CIE 1931 色域 NTSC 和 Rec.

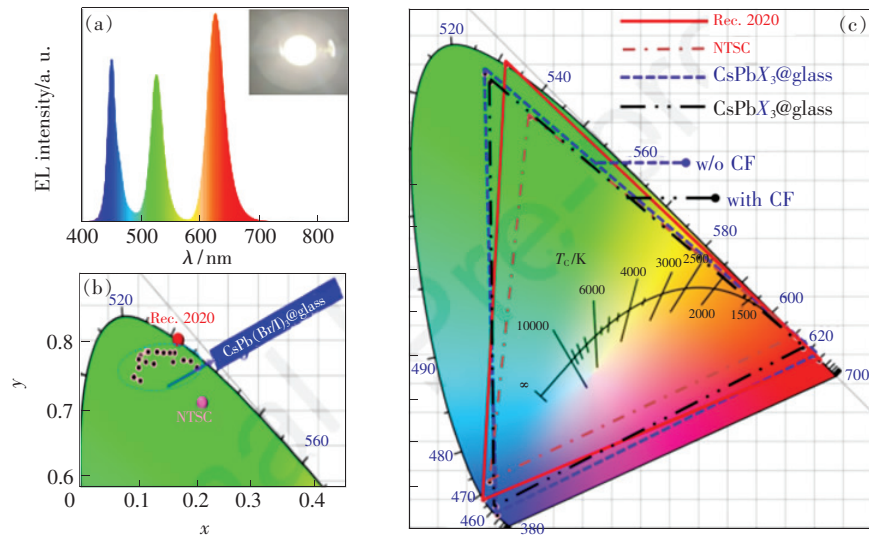


图 9 用于 Rec. 2020 显示的超纯绿色背光<sup>[83]</sup>

Fig. 9 Ultrapure green backlights for Rec. 2020 display<sup>[83]</sup>

## 4.3 数据存储

Huang 等<sup>[83]</sup> 利用钙钛矿固有的离子性质和较低的形成能,使用计算机控制台,飞秒激光可以 3D 方式打印复杂的图案。更重要的是, CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 的绿色发射可以通过进一步的飞秒激光照射立即消除,然后通过退火恢复(如图 10)。这种写入和擦除的模式可以重复许多次,具有潜在的应用价值,例如大容量光学数据存储、信息加密和 3D 艺术品。



图 10 演示可逆的 CsPbBr<sub>3</sub> QDs 3D 结构的较大尺寸立方体样品的照片,里面的点可以完全抹去和恢复<sup>[83]</sup>。

Fig. 10 Photographs of a larger-sized cubic sample for the demonstration of a reversible CsPbBr<sub>3</sub> PQDs 3D structure. The dots inside can be completely erased and recovered<sup>[83]</sup>.

## 4.4 Pb<sup>2+</sup> 检测

Zhang 等<sup>[86]</sup> 对利用应力诱导相变做 Pb<sup>2+</sup> 检

2020 标准的 123% 和 92% 色域(如图 9)。Lin 等<sup>[85]</sup> 也做了相似的研究,封装的白光 LED 器件的色域是 1953 的 103%,是商业背光源显示的 152%。

测应用进行了详细解释。具体是通过 Pb<sup>2+</sup> 源研磨时在玻璃表面析出 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶来实现。在 Pb<sup>2+</sup> 比色检测中,以 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体中的 Pb<sup>2+</sup> 浓度依赖性绿光发射作为指示信号, Eu<sup>3+</sup> 的独立红光发射作为参考信号,使得肉眼可以直观地感知 Pb<sup>2+</sup> 含量。借助光谱仪和智能手机,可定量测定 Pb<sup>2+</sup> 浓度,检出上下限分别为  $\sim 7.0 \times 10^{-5}$  ( $\sim 70$  ppm) 和  $\sim 4.0 \times 10^{-4}$  ( $\sim 400$  ppm) (如图 11)。通过将发射颜色与校准色卡进行比较,也可以进行 Pb<sup>2+</sup> 的半定量检测。

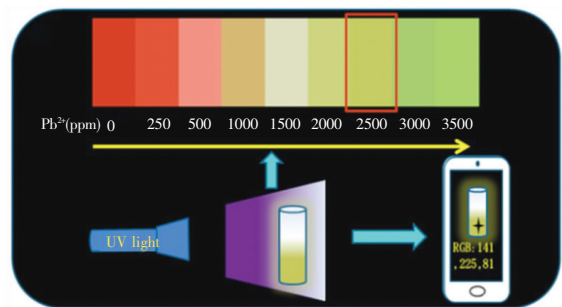


图 11 使用智能手机测定 Pb<sup>2+</sup> 浓度示意图<sup>[86]</sup>

Fig. 11 Schematic illustration of using smartphone to determine Pb<sup>2+</sup> concentration<sup>[86]</sup>

## 4.5 防伪技术

如图 12(a) 所示,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。然后,在紫外线照射下,经水分处理后,可以观察到五颜六色的图案。以氯、溴、碘为原料制备出如图 12 所示的前驱体玻璃,分别得到蓝色 SIOM 标识(图 12 (b1))、绿色三叶草(图 12 (b2))和小熊猫(图 12 (b3))。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。通过与油墨印刷技术的结合,该技术在不久的将来将在安

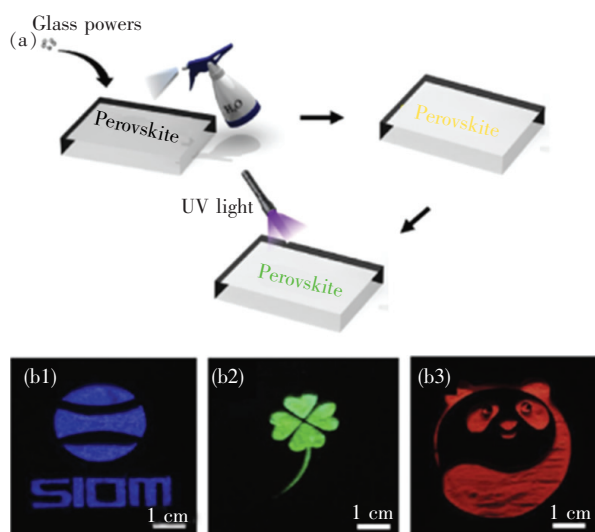


图 12 (a) 示范应用:在紫外线( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )下加湿器喷雾处理后,将玻璃粉末沉积在木材基材上产生的图案;(b1) SIOM 的 logo, (b2) 三叶草图案, (b3) 熊猫图案<sup>[80]</sup>。

Fig. 12 (a) Demonstration application: patterns produced by depositing the glass powders on a wood substrate after humidifier spray treatment under UV light ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). (b1) Logo of SIOM. (b2) Clover pattern. (b3) Panda pattern<sup>[80]</sup>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] YU J X, LIU G X, CHEN C M, *et al.*. Perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  crystals: growth and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(19): 6326-6341.
- [ 2 ] YANG B B, ZHENG F, MEI S L, *et al.*. Component regulation and crystallization mechanism of  $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  perovskite composite quantum dots-embedded borosilicate glass for light emitting application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512: 145655.
- [ 3 ] JUAN F Y, XU F, WANG M, *et al.*. Photoluminescence enhancement of perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots by plasmonic Au nanorods [J]. *Chem. Phys.*, 2020, 530: 110627.
- [ 4 ] SHEN C Y, ZHAO Y, YUAN L, *et al.*. Transition metal ion doping perovskite nanocrystals for high luminescence quantum

全材料和防伪技术领域发挥重要作用。

## 5 总结与展望

$\text{CsPbX}_3$  PQDs 因其优异的光学性能而备受关注,并在光电子领域取得了前所未有的突破性进展。如何在保持 PQDs 光学性能不变的基础上提高水、光、热稳定性是急需解决的问题。结构坚固的 GCs 是比较好的基质,本文总结了近几年从玻璃基质中析出 PQDs 的四种诱导因素,并比较了每种诱导因素的优缺点。基于上面的总结提出下述几点建议:

(1) 热处理是传统的制备方法,更适合高熔点的锌硼硅酸盐 GCs 基质。该方法制备技术成熟,工艺简单,且制备的样品量子效率高,同时兼顾了高的水稳定性和光稳定性。因此,开发新的应用能促进 PQDs 在光电方面的应用前景。

(2) 光诱导因素适合硼硅酸盐 GCs 基质,该方法制备的样品有很好的应用前景,但样品的光学性能有待提高,因此深入研究光诱导  $\text{CsPbX}_3$  PQDs 从 GCs 析出的基本原理,值得研究者投入更多的精力。

(3) 力和水两种诱导因素能给予 PQDs 的能量较低,所以适合熔点较低的 GCs 基质(例如磷酸盐和锡氟磷酸盐 GCs)。这两种方法制备工艺简单,易操作,但所制备的材料量子效率较低,因此优化制备工艺和优化玻璃与量子点的组分比例有重大的意义。

(4) 基于目前报到的热、水、力和光四种诱导因素可以给 PQDs 一定的能量,促使量子点越过能垒并成功从 GCs 中析出,开发其他的诱导因素如电场、磁场、微波和超声等对 PQDs 的应用和性能将会有很大的意义和价值。

- yield [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,382:122868.
- [ 5 ] LIU Y,GAO Z H,ZHANG W G,*et al.*. Stimulated emission from CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot nanoglass [J]. *Opt. Mater. Express*, 2019,9(8):3390-3405.
- [ 6 ] LIU S J,HE M L,DI X X,*et al.*. CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals films coated on YAG: Ce<sup>3+</sup> PiG for warm white lighting source [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017,330:823-830.
- [ 7 ] KOZLOV O V,SINGH R,AI B,*et al.*. Transient spectroscopy of glass-embedded perovskite quantum dots: novel structures in an old wrapping [J]. *Z. Phys. Chem.*, 2018,232(9-11):1495-1511.
- [ 8 ] CHEN D Q,LI J N,CHEN X,*et al.*. Grinding synthesis of APbX<sub>3</sub> (A = MA,FA,Cs; X = Cl,Br,I) perovskite nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(10):10059-10067.
- [ 9 ] WANG Z M,WANG Y,NIE Z H,*et al.*. Laser induced ion migration in all-inorganic mixed halide perovskite micro-platelets [J]. *Nanoscale Adv.*, 2019,1(11):4459-4465.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] WANG C Y,LIN H,ZHANG Z J,*et al.*. X-ray excited CsPb(Cl,Br)<sub>3</sub> perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020,40(5):2234-2238.
- [ 13 ] SONG P J,QIAO B,SONG D D,*et al.*. Enhancing the stability and water resistance of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals by using tetrafluoride and zinc oxide as protective capsules [J]. *J. Mater. Sci.*, 2020,55(23):9739-9747.
- [ 14 ] ZHANG Q,YIN Y D. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2018,4(6):668-679.
- [ 15 ] GAO L,YAN Q F. Recent advances in lead halide perovskites for radiation detectors [J]. *Sol. RRL*, 2020,4(2):1900210.
- [ 16 ] STOUMPOS C C,MALLIAKAS C D,PETERS J A,*et al.*. Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: a new material for high-energy radiation detection [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013,13(7):2722-2727.
- [ 17 ] HE Y H,MATEI L,JUNG H J,*et al.*. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr<sub>3</sub> single crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9(1):1609-1-8.
- [ 18 ] LI J C,DU X Y,NIU G D,*et al.*. Rubidium doping to enhance carrier transport in CsPbBr<sub>3</sub> single crystals for high-performance X-ray detection [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(1):989-996.
- [ 19 ] ZENG J P,MENG C F,LI X M,*et al.*. Interfacial-tunneling-effect-enhanced CsPbBr<sub>3</sub> photodetectors featuring high detectivity and stability [J]. *Adv. Func. Mater.*, 2019,29(51):1904461-1-9.
- [ 20 ] SAIDAMINOV M I,HAQUE M A,ALMUTLAQ J,*et al.*. Inorganic lead halide perovskite single crystals: phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017,5(2):1600704.
- [ 21 ] ZHANG P,ZHANG G D,LIU L,*et al.*. Anisotropic optoelectronic properties of melt-grown bulk CsPbBr<sub>3</sub> single crystal [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018,9(17):5040-5046.
- [ 22 ] SONG J Z,CUI Q Z,LI J H,*et al.*. Ultralarge all-inorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible-infrared dual-modal photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017,5(12):1700157-1-8
- [ 23 ] 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.
- [ 24 ] 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.
- [ 25 ] KANG C Y,LIN C H,LIN C H,*et al.*. Highly efficient and stable white light-emitting diodes using perovskite quantum dot paper [J]. *Adv. Sci.*, 2019,6(24):1902230-1-8.
- [ 26 ] ZHANG H L,YUAN L,CHEN Y,*et al.*. Amplified spontaneous emission and random lasing using CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot glass through controlling crystallization [J]. *Chem. Commun.*, 2020,56(19):2853-2856.
- [ 27 ] ZHANG Q G,WANG B,ZHENG W L,*et al.*. Ceramic-like stable CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals encapsulated in silica derived from

- molecular sieve templates [J]. *Nat. Commun.*, 2020,11(1):31-1-9.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] YUAN R R,CHENG Y Z,LIU S N,*et al.*. Multicolour light-emitting diodes based on CsPbX<sub>3</sub> (X = Br,I) quantum dots glasses solid materials [J]. *Mater. Lett.*, 2018,229:290-292.
- [33] DI X X,SHEN L D,JIANG J T,*et al.*. Efficient white LEDs with bright green-emitting CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystal in mesoporous silica nanoparticles [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,729:526-532.
- [34] ZHANG X Y,SUN C,ZHANG Y,*et al.*. Bright perovskite nanocrystal films for efficient light-emitting devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016,7(22):4602-4610.
- [35] SONG Y H,YOO J S,KANG B K,*et al.*. Long-term stable stacked CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot films for highly efficient white light generation in LEDs [J]. *Nanoscale*, 2016,8(47):19523-19526.
- [36] PROTESESCU L,YAKUNIN S,BODNARCHUK M I,*et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl,Br,and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015,15(6):3692-3696.
- [37] QIAO B,SONG P J,CAO J Y,*et al.*. Water-resistant, monodispersed and stably luminescent CsPbBr<sub>3</sub>/CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> core-shell like structure lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2017,28(44):445602.
- [38] XU J W,HUANG W X,LI P Y,*et al.*. Imbedded nanocrystals of CsPbBr<sub>3</sub> in Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>: kinetics, enhanced oscillator strength, and application in light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017:29(43):1703703-1-10.
- [39] WANG B,ZHANG C Y,HUANG S Q,*et al.*. Postsynthesis phase transformation for CsPbBr<sub>3</sub>/Rb<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> core/shell nanocrystals with exceptional photostability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(27):23303-23310.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] XIAO Z H,SUN X Y,LI X Y,*et al.*. Phase transformation of GeO<sub>2</sub> glass to nanocrystals under ambient conditions [J]. *Nano Lett.*, 2018,18(5):3290-3296.
- [44] YAMADA M,MINOWA M,SATO S,*et al.*. Thermal carbosilylation of endohedral dimetallofullerene La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub> with silirane [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010,132(50):17953-17960.
- [45] ZHANG R,LIN H,YU Y L,*et al.*. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce<sup>3+</sup>:YAG phosphor-in-glass [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2014,8(1):158-164.
- [46] ROSENFLANZ A,FREY M,ENDRES B,*et al.*. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides [J]. *Nature*, 2004,430(7001):761-764.
- [47] LIN H,HU T,CHENG Y,*et al.*. Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications—a review [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2018,12(6):1700344-1-31.
- [48] 郑飞,茅云蔚,杨波波,等. 基于 YAG: Ce<sup>3+</sup> 荧光粉复合 Eu<sup>3+</sup> 掺杂荧光玻璃的激光照明器件 [J]. *发光学报*, 2019,40(7):842-848.
- ZHENG F,MAO Y W,YANG B B,*et al.*. Laser lighting device based on YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor composite Eu<sup>3+</sup> doped

- phosphor-in-glasses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(7):842-848.
- [49] BERENDS A C, VAN DE HAAR M A, KRAMES M R. YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor; from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale [J]. *Chem. Rev.*, 2020,120(24):13461-13479.
- [50] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, *et al.*. CaAlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> translucent ceramic; a promising robust and efficient red color converter for solid state laser displays and lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(35):8197-8205.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] LIU S N, SHAO G Z, DING L, *et al.*. Sn-doped CsPbBr<sub>3</sub> QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019,361:937-944.
- [56] YUAN R R, SHEN L L, SHEN C Y, *et al.*. CsPbBr<sub>3</sub>: xEu<sup>3+</sup> perovskite QD borosilicate glass; a new member of the luminescent material family [J]. *Chem. Commun.*, 2018,54(27):3395-3398.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [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] 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>x</sub>I<sub>3-x</sub> nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,780:318-325.
- [61] 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.
- [62] ZHANG Z L, SHEN L L, ZHANG H L, *et al.*. Novel red-emitting CsPb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>I<sub>3</sub> perovskite QDs@ glasses with ambient stability for high efficiency white LEDs and plant growth LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019,378:122125.
- [63] SHAO G Z, LIU S N, DING L, *et al.*. K<sub>x</sub>Cs<sub>1-x</sub>PbBr<sub>3</sub> NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019,375:122031.
- [64] AI B, LIU C, WANG J, *et al.*. Precipitation and optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots in phosphate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016,99(9):2875-2877.
- [65] 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.
- [66] WANG C Y, LIN H, XIANG X Q, *et al.*. CsPbBr<sub>3</sub>/EuPO<sub>4</sub> dual-phase devitrified glass for highly sensitive self-calibrating optical thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(37):9964-9971.
- [67] PANG X L, ZHANG H R, XIE L Q, *et al.*. Precipitating CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots in boro-germanate glass with a dense structure and inert environment toward highly stable and efficient narrow-band green emitters for wide-color-gamut liquid crystal displays [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(42):13139-13148.
- [68] 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.
- [69] LI X Y, YANG C B, YU Y L, *et al.*. Dual-modal photon upconverting and downshifting emissions from ultra-stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals triggered by Co-growth of Tm: NaYbF<sub>4</sub> nanocrystals in glass [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(16):18705-18714.
- [70] 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.

- [71] LAKSHMINARAYANA G, QIU J R. Photoluminescence of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ :  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{LiF}$ - $\text{GdF}_3$  glass ceramics and  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ :  $\text{GeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{LaF}_3$  glasses [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2009, 404(8-11): 1169-1180.
- [72] 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.
- [73] LI P P, DUAN Y M, LU Y, *et al.*. Nanocrystalline structure control and tunable luminescence mechanism of Eu-doped  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dot glass for WLEDs [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(12): 6630-6636.
- [74] LIU Y, CHEN W, ZHONG J S, *et al.*. Upconversion luminescence in Yb/Ln (Ln = Er, Tm) doped oxyhalide glasses containing  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39(14): 4275-4282.
- [75] AI B, LIU C, DENG Z, *et al.*. Low temperature photoluminescence properties of  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots embedded in glasses [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(26): 17349-17355.
- [76] LI P P, XIE W Q, MAO W, *et al.*. A new whole family perovskites quantum dots ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, I) phosphate glasses with full spectral emissions [J]. *J. Alloys. Compd.*, 2020, 817: 153338.
- [77] 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.
- [78] ZHANG X Z, GUO L Z, ZHANG Y H, *et al.*. Improved photoluminescence quantum yield of  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots glass ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(9): 5028-5035.
- [79] XIANG X Q, LIN H, LI R F, *et al.*. Stress-induced  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystallization on glass surface: unexpected mechanoluminescence and applications [J]. *Nano Res.*, 2019, 12(5): 1049-1054.
- [80] WANG Y J, ZHANG R L, YUE Y, *et al.*. Room temperature synthesis of  $\text{CsPbX}_3$  (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots by water-induced surface crystallization of glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 818: 152872.
- [81] HU Y Z, ZHANG W C, YE Y, *et al.*. Femtosecond-laser-induced precipitation of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals in glasses for solar spectral conversion [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(1): 850-857.
- [82] HUANG X J, GUO Q Y, KANG S L, *et al.*. Three-dimensional laser-assisted patterning of blue-emissive metal halide perovskite nanocrystals inside a glass with switchable photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3150-3158.
- [83] 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. Photon.*, 2020, 14(2): 82-88.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] ZHANG L Q, LIN H, WANG C Y, *et al.*. A solid-state colorimetric fluorescence  $\text{Pb}^{2+}$ -sensing scheme: mechanically-driven  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystallization in glass [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(16): 8801-8808.



兰月梅(1993 -),女,山西吕梁人,硕士研究生,2018年于天津职业技术师范大学获得学士学位,主要从事钙钛矿量子点玻璃及稀土荧光粉的研究。

E-mail: wydxlym@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,主要从事稀土光转材料和量子点发光材料的研究。

E-mail: ychen08@163.com