

玻璃网络结构对 CsPbI₃ 钙钛矿量子点玻璃光学性质的影响严金华¹, 夏家志¹, 陈 涛¹, 满 涛², 许周速¹, 刘小峰³, 张 航¹, 邱建荣²(1. 浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 杭州 310023; 2. 浙江大学光电科学与工程学院, 杭州 310027;
3. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 采用高温熔融-热处理技术, 以 Cs₂O、PbI₂ 和 NaI 为 CsPbI₃ 量子点前驱体, 制备了 CsPbI₃ 量子点掺杂硼硅酸盐玻璃。X 射线衍射和透射电镜观察表明, 在玻璃内部析出了 CsPbI₃ 量子点。随热处理温度上升或 B₂O₃ 含量的增加, 发光峰和吸收边出现红移, 荧光强度和量子产率先增大后减小, 量子点的荧光衰减寿命逐渐增长。进一步分析表明, 随着 B₂O₃ 含量增大, 玻璃中二维(2D)网络结构增多, Cs⁺、Pb²⁺和 I⁻移动能力增强, 有利于 CsPbI₃ 量子点析出和表面缺陷钝化。CsPbI₃ 量子点掺杂硼硅酸盐玻璃的可调谐红光发射, 在可见波段激光器和白光 LED 等领域具有潜在应用。

关键词: 量子点; 玻璃网络结构; 硼硅酸盐玻璃; 析晶

中图分类号: TN304.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0975-08
网络出版时间: 2022-03-25

Effect of Glass Network Structure on Optical Properties of
CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots GlassYAN Jinhua¹, XIA Jiazhi¹, CHEN Tao¹, MAN Tao², XU Zhou-su¹, LIU Xiaofeng³, ZHANG Hang¹, QIU Jianrong²(1. Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: CsPbI₃ quantum dots doped borosilicate glasses were prepared by a high-temperature melting-heat treatment technology with Cs₂O, PbI₂ and NaI as precursors. According to the results by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, CsPbI₃ quantum dots are precipitated in the glass substrate. The emission peak and absorption edge appear a red shift, the photoluminescence intensity and quantum yield firstly increase and then decrease, and the photoluminescence decay lifetime of quantum dots gradually increases with increasing the heat-treatment temperature or B₂O₃ concentration. Also, the two-dimensional (2D) network structure in the glass increases, and the mobility of Cs⁺, Pb²⁺ and I⁻ ions increases with the increase of B₂O₃ concentration, which is beneficial for the precipitation of CsPbI₃ quantum dots and the passivation of surface defect. The tunable red light emission of CsPbI₃ quantum dots doped borosilicate glass could have potential applications in the visible band lasers and white light-emitting diodes (LED).

Keywords: quantum dots; glass network structure; borosilicate glass; crystallization

全无机卤素钙钛矿量子点(QDs)具有量子效率(PLQY)高、色纯度高、光谱可调谐等优异的光学性能^[1-5], 在照明与显示、光电探测器和太阳能电池等领域都有着广泛应用^[1-3, 5-10]。目前国内外制备钙钛矿量子点的方法有高温熔融-热处理法、溶胶-凝胶法、分子束外延法、溶液化学合成法等。相较于

于溶液化学合成法, 高温熔融-热处理法制备的钙钛矿量子点玻璃在光学稳定性、化学稳定性、热稳定性等方面都更为优异^[10]。国内外对熔融法制备 CsPbI₃ 量子点玻璃曾有一些报道, 并对玻璃稳定性和光学性能进行研究。Yuan 等^[11]通过熔融淬火技术在 CsPbI₃ 量子点玻璃中掺杂入 Yb³⁺, 研究了 CsPbI₃ 量

收稿日期: 2021-11-02。 修订日期: 2021-11-22。

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY21F050005, LR21E020005)。

第一作者: 严金华(1979—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 许周速(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-11-02. Revised date: 2021-11-22.

First author: YAN Jinhua (1979—), male, Ph.D., associate Professor.

E-mail: jinhua@zjut.edu.cn

Correspondent author: XU Zhou-su (1981—), male, Ph.D., associate Professor.

E-mail: xuzhou-su@zjut.edu.cn

子点与 Yb^{3+} 的能量传递关系, 得到热稳定性和化学稳定性较好的荧光玻璃。Liu 等^[12]在硼硅酸盐中运用热注入法和阴离子交换法制备出较高热稳定性和空气稳定性的 CsPbI_3 量子点玻璃。Zhang 等^[13]在 CsPbI_3 量子点玻璃中用 Ti^{2+} 取代 Pb^{2+} 制备红色荧光体, 研究 Ti^{2+} 掺杂对 CsPbI_3 量子点发光性能的影响, 量子点玻璃叠加 Ce^{3+} : YAG 黄色荧光粉在 GaN 蓝光芯片激发下得到白光 LED。Yang 等^[14]在 CsPbI_3 量子点中掺入 Tb^{3+} , 研究了不同 Tb^{3+} 掺杂浓度对 CsPbI_3 钙钛矿玻璃稳定性的影响, 制备出较好热稳定性和较高量子产率的荧光玻璃。

然而, 玻璃的拓扑网络结构在离子的运动中起着重要作用, 并影响玻璃中量子点的析晶。例如: Zhou 等^[15]在硼硅酸盐基底中掺杂金属离子(Bi^{3+} 和 Er^{3+} 等), 研究不同玻璃组分的硼硅酸盐玻璃拓扑网络对金属离子团簇的影响。许周速等^[16]在硼硅酸玻璃基底中制备 CdSe 量子点, 通过调节 SiO_2 和 B_2O_3 比例实现玻璃中二维(2D)和三维(3D)网络结构的调控, 从而优化 CdSe 量子点发光性能。Zhang 等^[17]在硼硅酸玻璃基底中制备 CsPbBr_3 量子点, 发现荧光光谱随着 B_2O_3 含量的降低而红移, 并指出红移现象归因于量子点尺寸的增加, 与硼氧环在玻璃拓扑中的聚集状态有关。可见, 玻璃网络结构可以影响离子在玻璃中的移动能力, 因此, 研究玻璃网络结构对 CsPbI_3 量子点玻璃发光性能的影响是很有必要的。

本工作是在硼硅酸盐玻璃中通过热处理析出 CsPbI_3 量子点, 通过调整 SiO_2 与 B_2O_3 的含量, 改变了玻璃的网络结构, 从而调控 CsPbI_3 钙钛矿量子点的荧光性能。

1 实验

1.1 量子点玻璃的制备

采用传统的高温熔融技术制备 CsPbI_3 量子点玻璃, 玻璃的摩尔组分比例如下: $(65-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-$

$9.6\text{ZnO}-2.8\text{CaO}-8.5\text{Cs}_2\text{O}-2.8\text{PbI}_2-11.3\text{NaI}-1\text{CaF}_2(x=23、25、26、29、32、35、38)$ 。调节 SiO_2 和 B_2O_3 的比例, 样品玻璃命名为 $\text{SiB}x-y$ (其中, x 表示 B_2O_3 含量, y 表示样品的热处理温度)。

按玻璃的摩尔组成称取原料, 依次放入研钵中重复研磨 10~15 min 至样品混合均匀, 然后放入刚玉坩埚, 并放在箱式电炉恒温里 1 200 °C 熔融 20 min, 随后将熔融体倒入模具中冷却成型, 初步得到透明的玻璃。取用部分样品玻璃放入小型箱式电炉, 对玻璃在不同的温度(520 °C~560 °C)进行热处理 4 h。

1.2 表征

采用英国爱丁堡厂商生产的 FLS-980 型荧光光谱仪, 使用 Xe 灯作为激发光源, 用于测量量子点玻璃的发射光谱和激发光谱; 以及使用 EPL-405 型 400.2 nm 脉冲激光作为激发光源, 用于测量量子点荧光衰减寿命, 激光器的脉冲宽度为 57.3 ps。采用日本岛津的 UV-3600 UV-VIS-NIR 型分光光度计, 测量荧光玻璃的吸收光谱。使用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 300 kV 场发射低温透射电镜(TEM)表征量子点的晶体结构。采用荷兰 PANalytical B.V.公司生产的 X 射线衍射仪(XRD)测量确定量子点的晶体结构。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nicolet 6700 型 Fourier 变换红外光谱仪和英国 Renishaw 厂商生产的 InVia Reflex Raman 光谱仪研究玻璃网络结构, 用于 Raman 光谱激发的激光器波长为 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 玻璃颜色与光学性能

不同玻璃配比的样品同时在 550 °C 热处理 4 h, 处理后的玻璃随着 B_2O_3 含量的增加, 状态逐渐从透明变成黑色, 说明量子点浓度增大, 如图 1a 所示。在紫外灯照射下, 样品玻璃的荧光强度则是随着 B_2O_3 含量的增加先增强后减弱, 如图 1b 所示。

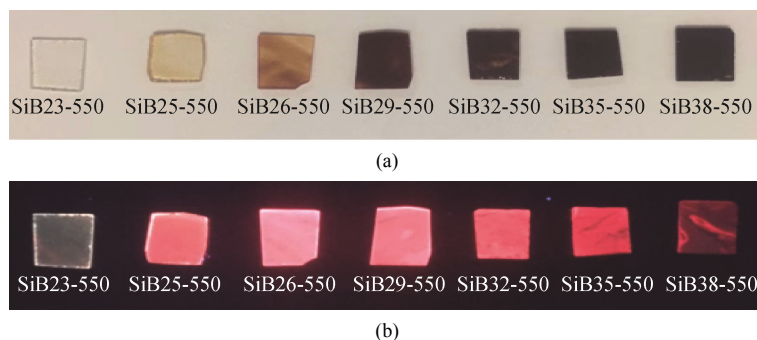


图 1 不同玻璃样品在 550 °C 热处理 4 h 后的日光(a)和紫外灯(365 nm)光照射下的照片(b)

Fig. 1 Photographs of different glass samples after heat treatment at 550 °C for 4 h under daylight(a) and UV lamp(365 nm) light(b)

选取荧光最强的 SiB26 玻璃样品, 分别在 520、530、540、550 °C 和 560 °C 处理 4 h。随着热处理温度的上升, 玻璃的颜色逐渐加深, 如图 2a 所示。荧光强度则是随着热处理温度的上升出现先增大后减小, 如图 2b 所示。

2.2 玻璃结构表征

能量散射 X 射线能谱如图 3a 所示, Cs、Pb、I 元素都在谱中出现。图 3b 为样品 SiB26-550、SiB38-550、SiB38-560 的 XRD 谱。SiB26-550 与 SiB38-550 对比可知, 相同热处理温度下, 随着 B₂O₃

的含量增加, 2θ 角在 28.56° 和 42.29° 附近的衍射峰增强, 分别对应 CsPbI₃ 量子点(JCPDS#01-080-4039)的(200)晶面和(220)晶面。这是因为 B₂O₃ 的含量增加有利于离子在玻璃基底内的移动, 有利于量子点析晶, 使得玻璃的衍射峰增强^[16, 18]。对比 SiB38-550 与 SiB38-560 可知, 相同 B₂O₃ 的含量时, 随着热处理温度的上升, 2θ 角在 28.56° 和 42.29° 附近的衍射峰增强。这是因为随着热处理温度上升, 玻璃基底内离子移动能力增加, 有利于 CsPbI₃ 量子点的析晶, 最终导致 XRD 峰增强。

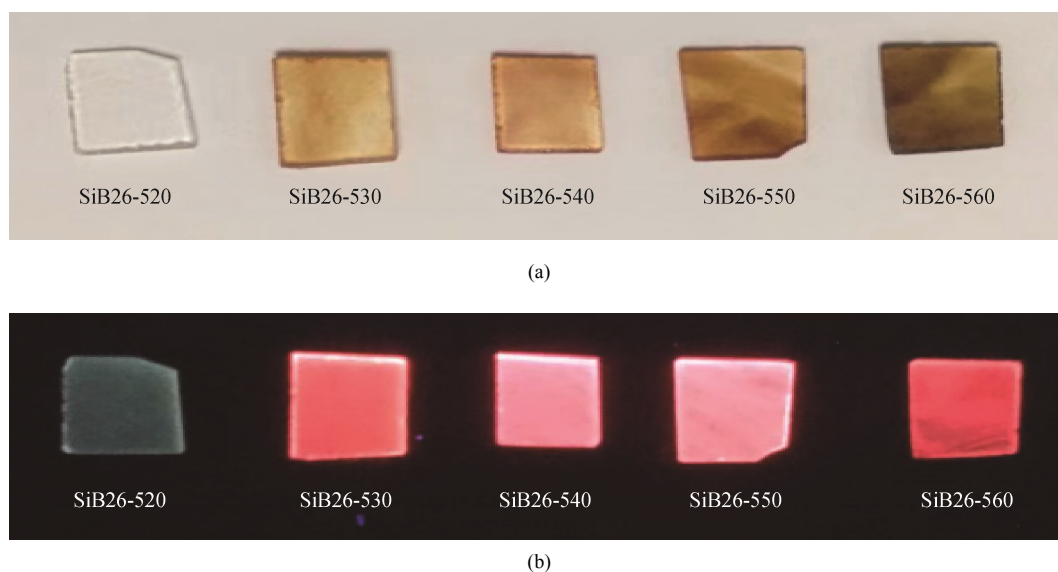


图 2 SiB26 玻璃样品在不同温度热处理 4 h 的日光(a)和紫外灯(365 nm)光照射下的照片(b)

Fig. 2 Photographs of SiB26 glass samples at different heat-treated temperatures for 4 h under daylight(a) and UV lamp(365 nm) light(b)

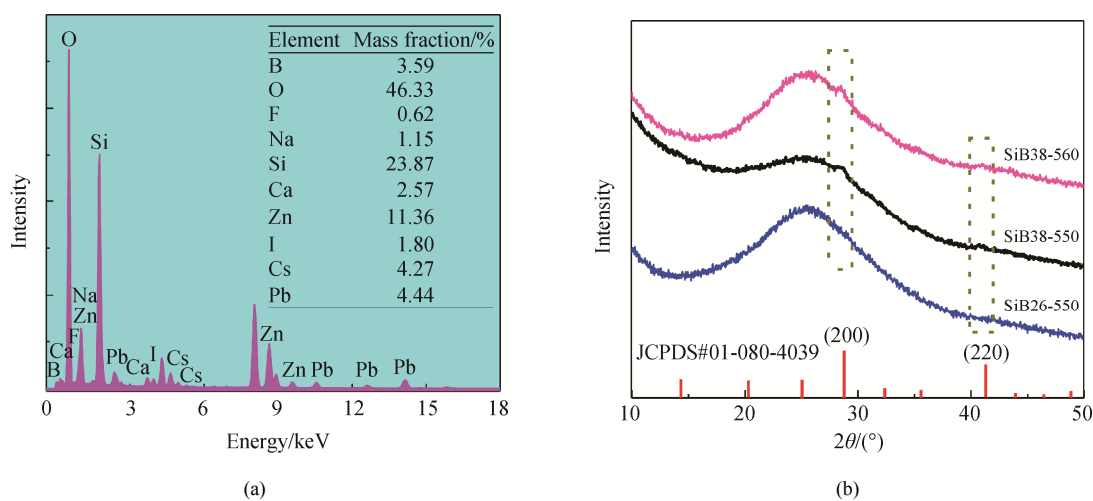


图 3 SiB38-550 玻璃样品的能量散射 X 射线能谱(a)和 SiB26-550、SiB38-550、SiB38-560 玻璃样品的 XRD 谱(b)

Fig. 3 Energy dispersive X-ray pattern of SiB38-550 glass sample (a) and the X-ray diffraction patterns of SiB26-550, SiB38-550, SiB38-560 glass samples (b)

图 4a 为玻璃样品 SiB38-550 的透射电镜照片 (TEM), 可见玻璃内有大量纳米晶体。图 4b~图 4d 为量子点玻璃的高分辨透射电镜 (HRTEM), 可见, 纳米晶体存在明显的晶格结构。晶面间距分别为 0.250、0.218 nm 和 0.206 nm, 对应 CsPbI₃ 量子点 (JCPDS#01-080-4039) 的 (211) 晶面 ($d_{211}=$

0.252 nm), (220) 晶面 ($d_{220}=0.219$ nm) 和 (300) 晶面 ($d_{300}=0.206$ nm)。图 4e 为 CsPbI₃ 量子点的选区电子衍射照片 (SAED), 对应 CsPbI₃ 量子点 (JCPDS#01-080-4039) 的 (211) 晶面和 (400) 晶面。可见, 制备的样品玻璃基体内析出了大量 CsPbI₃ 量子点。

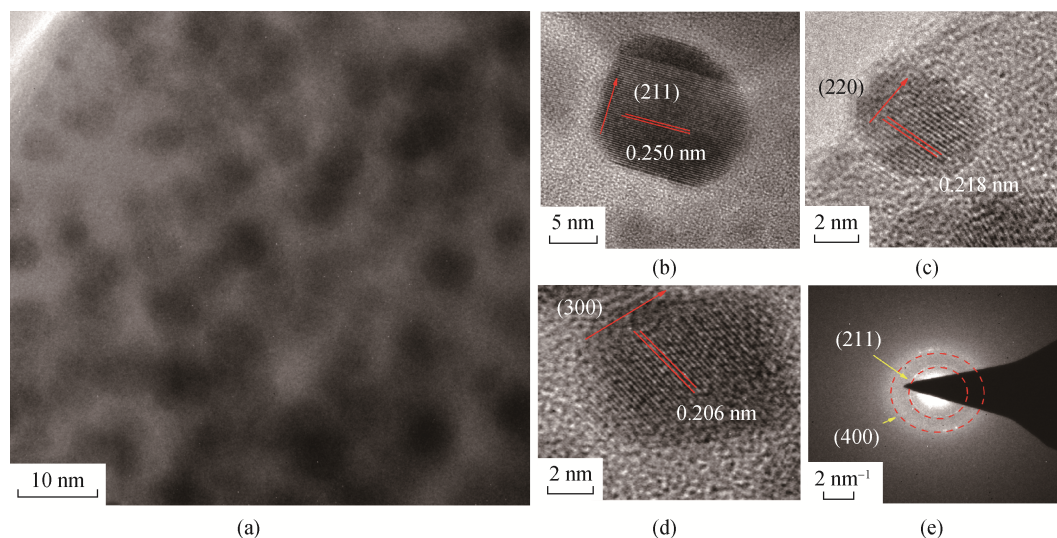


图 4 SiB38-550 玻璃样品的透射电镜(a), 高分辨透射电镜(b~d)和选区电子衍射照片(e)

Fig. 4 Images of transmission electron microscope (a), high resolution transmission electron microscope (b~d) and selected area electron diffraction (e) of SiB38-550 glass sample

2.3 热处理温度变化对量子点玻璃析晶的影响

图 5a 为不同热处理温度下处理 4 h, CsPbI₃ 量子点玻璃的吸收光谱。可以看出, 当热处理温度较低时, CsPbI₃ 量子点玻璃在可见光区域内的吸收峰并不明显, 随着热处理温度上升, 玻璃内的量子点浓度增加, 玻璃本身的颜色开始加深(图 1a), 吸收峰也更加明显, 说明样品在可见光区域内的吸收增强。

图 5b 为不同热处理温度下处理 4 h, CsPbI₃ 量子点玻璃的发射光谱。当温度为 520 °C 时, 由于热处理温度较低, CsPbI₃ 量子点形成的浓度比较低, 因此量子点玻璃的发光较弱。随热处理温度的上升, 量子点玻璃的发光强度逐渐增强, 并在处理温度为 550 °C 时达到最强。560 °C 热处理时, 发光强度开始衰减, 原因是玻璃基底中量子点的浓度继续增大, 从而引发量子点浓度猝灭效应, 并导致玻璃的发光强度减弱。除此之外, 随热处理温度的上升, 发射光谱的中心波长逐渐红移, 原因在于随着热处理温度上升, 量子点的尺寸半径变大, 引发量子点尺寸效应, 使得量子点的带隙减小, 从而使发射光谱的中心波长红移。

图 5c 为不同热处理温度下 CsPbI₃ 量子点玻璃的激发光谱。各样品激发光谱的监测波长都在其中心波长处, 如表 1 所示。随着热处理温度的上升, 激发光谱与发射光谱保持相同趋势, 都是随热处理温度的上升先增强, 随后减弱。

图 5d 为不同热处理温度的样品在 400.2 nm 脉冲激光激发下测量的量子点荧光衰减曲线, 激光脉冲宽度为 57.3 ps。测得各样品的量子点荧光衰减寿命如表 1 所示。从表 1 可知, 随热处理温度的升高, CsPbI₃ 量子点玻璃的晶体缺陷态减少, 光致发光过程中的非辐射跃迁减少, 导致量子点荧光衰减寿命增加^[19]。

SiB26 玻璃样品在不同热处理温度下的量子产率如表 1 所示。可见, 量子产率随热处理温度的上升先增大后减小。量子产率先增大的原因在于, 热处理温度上升有利于量子点析晶, 量子点浓度增大, 使得量子产率上升。而后随热处理温度进一步上升, 量子点浓度继续增大, 产生量子点浓度猝灭效应, 从而使量子产率下降。当热处理温度为 550 °C 时, 量子产率达到最高(50.5%)。

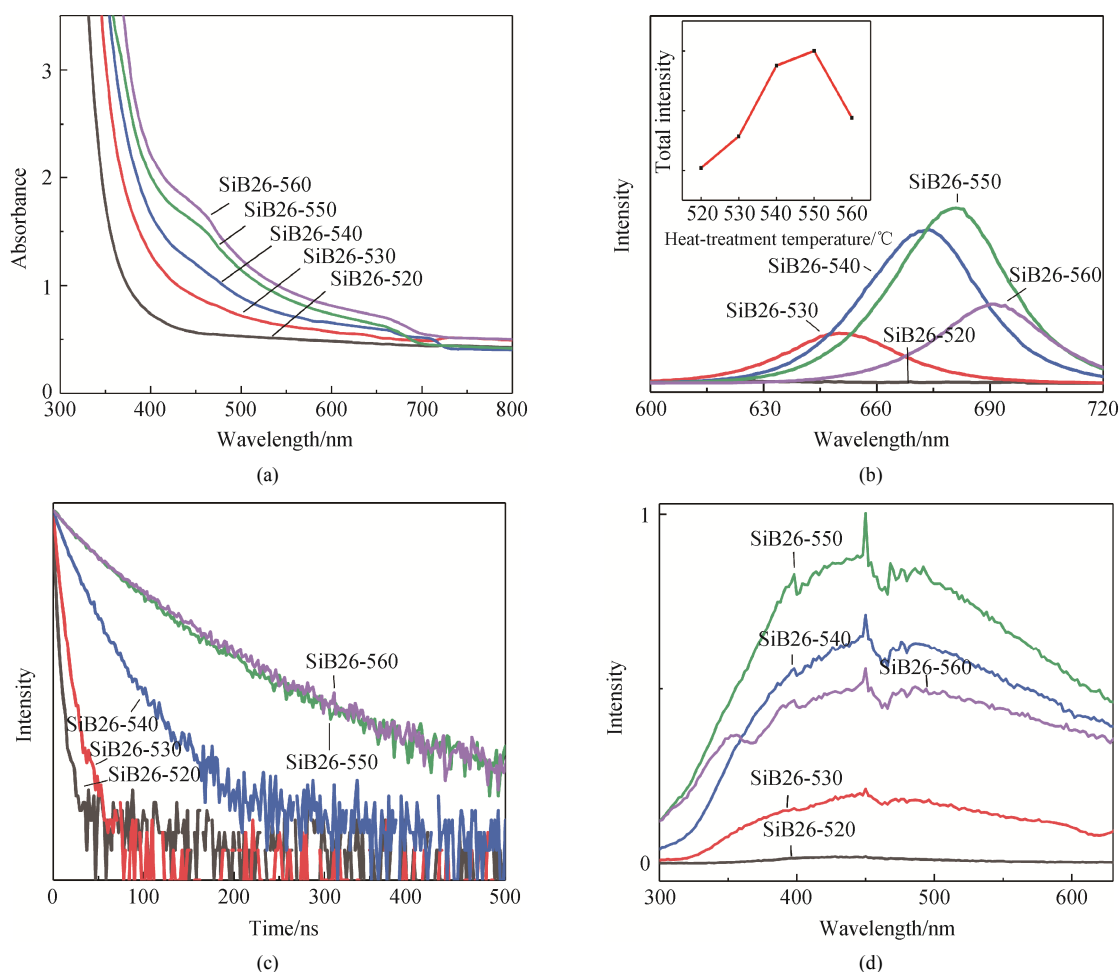


图 5 玻璃样品在不同温度下热处理 4 h 后的吸收光谱(a)、发射光谱(b)(插图展示了热处理温度对荧光积分强度的影响)、激发光谱(c)和荧光衰减曲线图(d)

Fig. 5 Absorption spectra(a), emission spectra(b)(The inset shows the effect of heat treatment temperature on the integrated fluorescence intensity), excitation spectra(c) and fluorescence decay curves(d) after heat treatment at different temperatures for 4 h

表 1 CsPbI₃ 量子点玻璃光学特性

Sample No.	Normalized intensity	Central wavelength/nm	Averaged fluorescence lifetime/ns	Quantum yield/%
SiB26-520	0.015	630	3.92	1.1
SiB26-530	0.289	650	5.93	16.1
SiB26-540	0.878	672	24.07	38.6
SiB26-550	1.000	680	64.23	50.5
SiB26-560	0.457	691	67.05	41.3

2.4 玻璃网络结构对量子点析出的影响

不同 B₂O₃ 含量的玻璃样品经过 550 °C 处理 4 h 后的光学特性如图 6 所示。图 6a 为不同 B₂O₃ 含量的 CsPbI₃ 量子点玻璃的吸收光谱。随着 B₂O₃ 含量的增加, 热处理后的玻璃颜色逐渐加深(如图 2a 所示), 吸收边向长波方向移动, 玻璃在可见光区域内的吸收也逐渐增强。

图 6b 为不同 B₂O₃ 含量的 CsPbI₃ 样品玻璃的发射

光谱。当玻璃中 B₂O₃ 含量较低时, CsPbI₃ 量子点荧光较弱, 中心波长较小。随着 B₂O₃ 含量的增加, 中心波长出现红移。原因在于 B₂O₃ 含量增加, 增强了离子在玻璃基底内的移动能力, 容易形成尺寸更大的 CsPbI₃ 量子点。受量子尺寸效应的影响, 使得发射光谱红移。荧光强度变化的原因在于, B₂O₃ 含量增大, 使得 Cs⁺、Pb²⁺ 和 I⁻ 在硼硅酸盐中的移动能力增大, 有利于 CsPbI₃ 量子点析晶。因此, 在热处理条件相同的情况下, B₂O₃ 含量越大, CsPbI₃ 量子点析晶越多, 从而引起荧光强度增大。随着 B₂O₃ 含量进一步增大, 导致玻璃中量子点浓度过高, 引发量子点浓度猝灭效应, 最终导致量子点玻璃的发光强度减弱。

图 6c 为不同 B₂O₃ 含量的玻璃样品经过 550 °C 处理 4 h 后的激发光谱。各样品激发光谱的监测波长都在其中心波长处, 如表 2 所示。随着 B₂O₃ 含量增加, 激发光谱与发射光谱保持相同趋势, 都是随 B₂O₃ 含量增加, 先增强后减弱。

图 6d 为不同 B_2O_3 含量的玻璃样品经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 4 h 后在 400.2 nm 脉冲激光源激发下测量的量子点荧光衰减曲线, 测得各样品的量子点平均荧光寿命如表 2 所示。从表 2 可知, 随 B_2O_3 含量增加, 量子点平均荧光寿命也随之增大。原因在于, 随着 B_2O_3 含量增加, 量子点表面钝化, 表面缺陷减少, 非辐射跃迁几率下降, 从而导致荧光寿命增大。

不同 B_2O_3 含量的玻璃样品经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 4 h

后的量子产率如表 2 所示。可见, 量子产率随 B_2O_3 含量的增加先增大后减小。量子产率先增强的原因在于 B_2O_3 含量增大, 使得 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 I^- 在硼硅酸盐中的移动能力增大, 有利于 $CsPbI_3$ 量子点析晶, 从而使量子产率增大。而后随 B_2O_3 含量进一步增大, 在相同条件下, 使得 $CsPbI_3$ 量子点过度析晶, 导致量子产率下降。当 B_2O_3 含量(摩尔分数)为 26% 时, 量子产率达到最高(50.5%)。

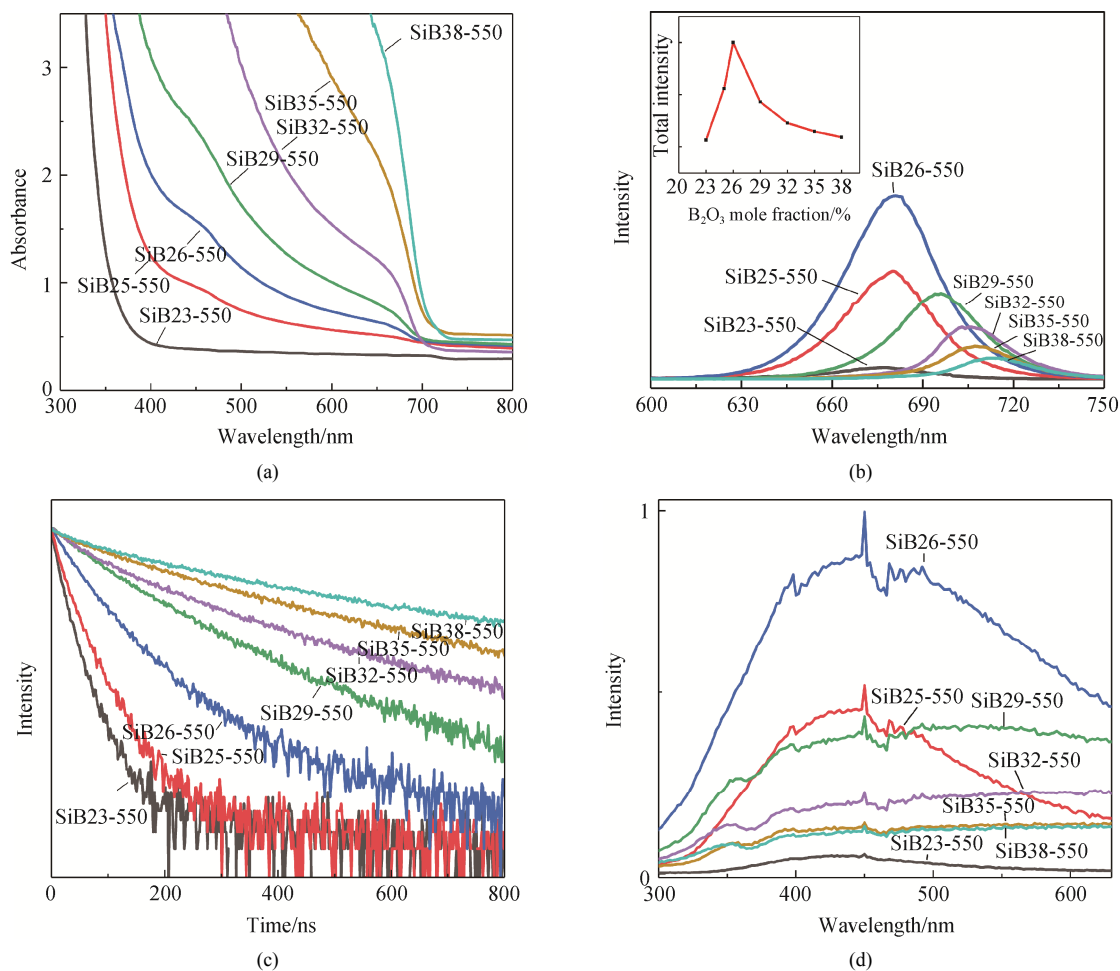


图 6 不同 B_2O_3 含量的样品玻璃的吸收光谱(a)、发射光谱(b)(插图展示了 B_2O_3 含量对荧光积分强度的影响)、激发光谱(c)和荧光衰减曲线(d)

Fig. 6 Absorption spectra(a), emission spectra(b)(The inset shows the effect of B_2O_3 concentration on the integrated fluorescence intensity), excitation spectra(c) and fluorescence decay curve(d) of the sample glass with different B_2O_3 concentrations

表 2 $CsPbI_3$ 量子点玻璃光学特性

Table 2 Optical properties of $CsPbI_3$ quantum dot glass

Sample No.	Normalized intensity	Central wavelength/nm	Averaged fluorescence lifetime/ns	Quantum yield/%
SiB23-550	0.061	676	19.83	18.2
SiB25-550	0.595	679	28.49	46.0
SiB26-550	1.000	680	64.23	50.5
SiB29-550	0.645	695	124.35	40.1
SiB32-550	0.281	706	182.77	29.3
SiB35-550	0.177	708	256.55	22.2
SiB38-550	0.113	714	313.01	19.6

为进一步分析玻璃结构网络对量子点析晶的影响, 分测量样品 SiB23、SiB26、SiB32 和 SiB38 的 Fourier 红外透射(FT-IR)光谱(图 7a)和 Raman 光谱(图 7b)。

图 7a 中, 样品存在 4 个明显的 FT-IR 吸收峰。位于 460 cm^{-1} 附近出的低频吸收峰对应[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 的弯曲振动^[20-22]。在 $650\text{ cm}^{-1}\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 位置处, 对应[SiO₄]四面体单元的 Si—O 弯曲振动^[23, 25]和[BO₃]三角形单元的 B—O 弯曲振动^[18, 20]。在 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 位置附近的吸收峰, 对应于[SiO₄]四面体单元的 Si—O 反对称振动^[18, 23-24]和[BO₄]四面体单元的 B—O 反对称振动^[18, 21]。位于 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于[BO₃]三角形单元的 B—O 伸缩振动^[18, 21, 23, 25]。

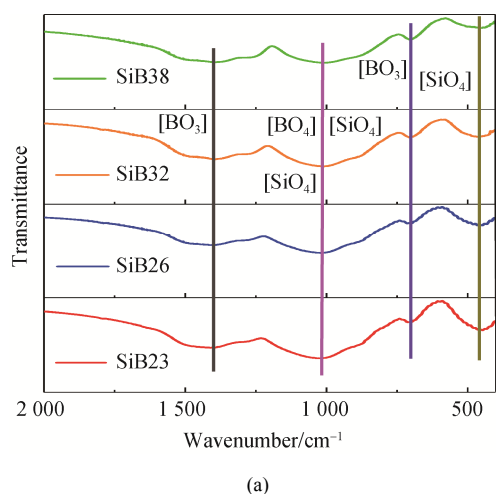


图 7b 中, 存在 4 个 Raman 强度峰。分别是位于 $450\text{ cm}^{-1}\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 附近的[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 弯曲振动^[22, 26-31]和[BO₃]三角形单元的 B—O 振动^[22, 27, 32]。在 750 cm^{-1} 附近的[BO₃]三角形单元^[30, 32]和[BO₄]四面体单元的 B—O—B 伸缩振动^[22, 31]。在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 附近的[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 反对称伸缩振动^[26, 30, 32]。在 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近是[BO₃]三角形单元的 B—O 振动^[30-31]。随着 B₂O₃ 含量增加, 位于 750 cm^{-1} 附近的[BO₃]三角形单元和[BO₄]四面体单元的 B—O—B 伸缩振动峰强度明显增加, 表明在玻璃网络中[BO₃]和[BO₄]单元逐渐增多, 在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 附近的[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰强度在逐渐减小, 表明在玻璃网络内[SiO₄]单元在不断减少。

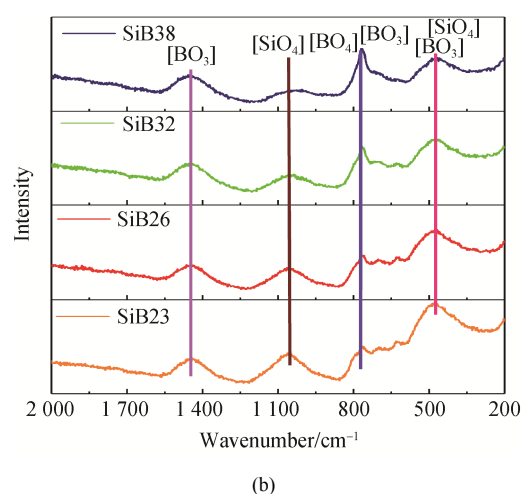


图 7 未经热处理的 SiB23、SiB26、SiB32 和 SiB38 样品玻璃的 Fourier 红外透射光谱(a)和 Raman 光谱(b)
Fig. 7 FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of glass sample of SiB23、SiB26、SiB32 and SiB38 without heat-treatment

由红外透射光谱和 Raman 光谱可见, 玻璃网络主要由[SiO₄]、[BO₄]和[BO₃]单元构成。随着 B₂O₃ 含量增大, 对应于[BO₃]三角形单元 B—O 伸缩振动的 780 cm^{-1} 附近处的 Raman 峰增大, 玻璃中[BO₃]三角形单元增多, 有利于形成二维(2D)玻璃网络。而离子更容易在 2D 玻璃网络中移动。因此, 随着 B₂O₃ 含量增大, Cs⁺、Pb²⁺和 I⁻在硼硅酸盐玻璃中的移动能力增大, 从而有利于 CsPbI₃ 量子点析晶。

3 结论

通过采用高温熔融技术, 以 Cs₂O、PbI₂ 和 NaI 为 CsPbI₃ 量子点先驱体, 在 $520\sim 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 4 h, 制备出 CsPbI₃ 量子点玻璃, 在紫外灯激发下呈现红光。在相同热处理条件下, 随着 B₂O₃ 含量增加, 荧光强度和量子产率都随 B₂O₃ 含量增加先增大后减小, 最优量子产率高达 50.5 %。另外, 吸收和发射光谱发生红移, 原因在于 Cs⁺、Pb²⁺和 I⁻在[BO₃]三角形单元

的 2D 玻璃网络结构中更容易移动, 而随着 B₂O₃ 含量增加, 玻璃网络中的[BO₃]单元增多, 离子移动能力增加, 量子点更容易析晶, 使得量子点尺寸的增大。

参考文献:

- [1] CHIBA T, HAYASH Y, EBE H, et al. Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices[J]. Nat Photon, 2018, 12: 681–687.
- [2] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, et al. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions[J]. Sci Adv, 2020, 6: eaaz5961.
- [3] LIU M M, WAN Q, WANG H M, et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes[J]. Nat Photon, 2021, 15: 379–385.
- [4] 王娜, 申慧, 金敏, 等. 全无机铅卤钙钛矿 CsPbX₃ 晶体研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 972–982.
WANG Na, SHEN Hui, JIN Ming, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 972–982.
- [5] LI P P, XIE W Q, MAO W, et al. Luminescence enhancement of CsPbBr₃ quantum dots glasses induced by two unexpected methods: mechanical and hydration crystallization[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 473–480.

- [6] LIU Y, CUI J Y, DU K, et al. Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures[J]. *Nat Photon*, 2019, 13: 760–764.
- [7] SWARNKAR A, MARSHALL AR, SANEHIRA E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of a-CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354: 92–95.
- [8] CHERNIUKH I, RAINO G, STOFERLE T, et al. Perovskite-type superlattices from lead halide perovskite nanocubes[J]. *Nature*, 2021, 593: 535–542.
- [9] 王爱丽, 汪舒蓉, 林红, 等. 钙钛矿太阳能电池的研究进展与关键挑战[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1306–1322.
WANG Aili, WANG Shurong, LIN Hong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1306–1322.
- [10] DUAN Y M, LI P P, LU Y, et al. Blue-green tunable luminescence mechanism of a novel Tb³⁺ doped Cs₄PbBr₆ quantum dots tellurite glass[J]. *J Lumin*, 2021, 231: 117799.
- [11] YUAN L, ZHOU L, XIANG W D, et al. Enhanced stability of red-emitting CsPbI₃:Yb³⁺ nanocrystal glasses: A potential luminescent material[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 545: 120232.
- [12] LIU S J, LUO Y K, HE M L, et al. Novel CsPbI₃ QDs glass with chemical stability and optical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 1998–2004.
- [13] ZHANG Z L, SHEN L L, ZHANG H L, et al. Novel red-emitting CsPb_{1-x}Ti_xI₃ perovskite QDs@glasses with ambient stability for high efficiency white LEDs and plant growth LEDs[J]. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122125.
- [14] YANG Q H, ZHAO L, FANG Z H, et al. Transparent perovskite glass-ceramics for visual optical thermometry[J]. *J Rare Earth*, 2021, 39: 712–717.
- [15] ZHOU S F, GUO Q B, INOUE H, et al. Topological engineering of glass for modulating chemical state of dopants[J]. *Adv Mater*, 2014, 26: 7966–7972.
- [16] 许周速, 程成. CdSe 量子点掺杂硼硅酸盐玻璃的光学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(11): 1529–1534.
XU Zhousu, CHENG Cheng. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(11): 1529–1534.
- [17] ZHANG K, ZHOU D C, QIU Z B, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of CsPbBr₃ quantum dot doped glasses[J]. *J Alloys Comp*, 2020, 826: 154111.
- [18] XU Z S, LIU X F, JIANG C, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of PbSe quantum dot-doped borosilicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101: 1508–1515.
- [19] WANG D Z, QIU J B, ZHOU D C, et al. Lithium doping induced self-crystallization of CsPbBr₃ nanocrystal glass with improved quantum yield and stability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127777.
- [20] SASMAL N, GARAI M, KARMAKAR B, et al. Influence of Ce, Nd, Sm and Gd oxides on the properties of alkaline-earth borosilicate glass sealant[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2015, 4: 29–38.
- [21] LIU M, ZHOU H Q, ZHU H K, et al. Low temperature sintering and dielectric properties of Ca-Ba-Al-B-Si-O glasses/Al₂O₃ composites for LTCC applications[J]. *J Wuhan Uni Tech Mater*, 2013, 28(6): 1085–1090.
- [22] WANG H, ZHAO S C, XIAO W, et al. Influence of Cu doping in borosilicate bioactive glass and the properties of its derived scaffolds[J]. *Mater Sci Eng C*, 2016, 58: 194–203.
- [23] DU X, YUAN W, PENG H B, et al. Morphology and elemental behaviour in the alteration layer of borosilicate glass in simulated groundwater[J]. *Radiat Eff Dfect S*, 2018, 173: 589–600.
- [24] XU Z S, YAN J H, XU C, et al. Effect of SiO₂ on optical properties of bismuth-doped B₂O₃-GeO₂-SiO₂ glasses[J]. *Appl Phys B*, 2018, 124: 178.
- [25] BOOTJOMCHAI C, LAOPAIBOONA J, NONTACHAT S, et al. Structural investigation of borosilicate recycled-barium-bismuth glasses under the influence of gamma-irradiation through ultrasonic and FTIR studies[J]. *Nucl Eng Des*, 2012, 248: 28–34.
- [26] RASTOGI V, CHAURASIA S, MUNDA D S, et al. Laser induced damage studies in borosilicate glass using nanosecond and sub nanosecond pulses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 463: 138–147.
- [27] MONIK, FALCONIERI M, BACCARO S, et al. Role of aluminium oxide in the structure of heavy metal oxide borosilicate glasses[J]. *Phys Status Solid A*, 2012, 8: 1438–1444.
- [28] PAN L Y, DAGUANO J K, TRINDADE N M, et al. Scintillation, luminescence and optical properties of Ce-doped borosilicate glasses[J]. *Opt Mater*, 2020, 104: 109847.
- [29] MANARA D, GRANDJEAN A, NEUVILLE D. R, et al. Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355: 2528–2531.
- [30] SEGAWA H, CHO Y J, SEKIGUCHI T, et al. Reaction of europium-doped α -SiAlON phosphors with sodium borosilicate glass matrices[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(2): 735–741.
- [31] XU X D, WANG Y H, ZU X K, et al. Effect of ³B group in rings on special dispersion of B₂O₃-SiO₂-ZrO₂-Ta₂O₅-Na₂O system glass[J]. *J Wuhan Univ Tech Mater*, 2018, 33(5): 1032–1038.
- [32] PENG S, KE Z K, CAO X, et al. A novel type of borosilicate glass with excellent chemical stability and high ultraviolet transmission[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 528: 119735.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



严金华, 博士, 浙江工业大学副教授, 硕士研究生导师。主要从事光电器件等方面的研究。主持完成国家自然科学基金青年基金和浙江省自然科学基金等多项项目, 在 *IEEE Photonics Technology Letters*、*Optical Materials Express* 等国际刊物上发表 SCI 论文 20 余篇。



许周速, 博士, 浙江工业大学副教授, 硕士研究生导师。主要从事纳米功能材料、光电器件等方面的研究。主持浙江省自然科学基金等多项省部级项目, 在 *Optics Letters*、*Journal of Materials Chemistry C*、*Journal of American Ceramic Society*、*Journal of the European Ceramic Society* 等国际刊物上发表 SCI 论文 20 余篇。