

CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的光学性能研究进展曹恩豪^{1,2}, 周大成^{1,2}, 刘 莹^{1,2}, 杨 勇^{1,2}, Hassan Babeker^{1,2}, 王 齐^{1,2}, 邱建备^{1,2}

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650033)

摘 要: CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 量子点微晶玻璃集 CsPbX₃ 量子点出众的光学性能和玻璃良好的物化性能于一体, 在光学数据存储、随机激光、X 射线成像、照明显示、太阳能电池、光催化等领域有重要应用价值。本文概述了其制备加工以及相对应的性能应用的最新进展, 如利用飞秒激光加工在玻璃中指定区域析出 CsPbX₃ 用作光学数据存储, 以此刻画其组成-结构-性能之间关系与变化规律。不过, 其在未来的研究中仍面临诸多挑战, 如 CsPbX₃ 在玻璃基质中的原位生长机理并不完全清楚, 对 CsPbX₃ 前驱体在“玻璃微反应器”中的赋存状态、近邻结构和分布形态的研究将有助于进一步认识 CsPbX₃ 在玻璃中的形成机理, 为获得光学性能更好的 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃提供理论指导。

关键词: 量子点; 微晶玻璃; 玻璃体系; 玻璃网络; 拓扑结构; 钙钛矿; 析晶; 光学数据存储

中图分类号: TB321/TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2022)04-1132-11

网络出版时间: 2022-03-22

Optical Properties of CsPbX₃ Quantum Dots Embedded Glass-CeramicsCAO Enhao^{1,2}, ZHOU Dacheng^{1,2}, LIU Ying^{1,2}, YANG Yong^{1,2}, HASSAN Babeker^{1,2}, WANG Qi^{1,2}, QIU Jianbei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650033, China)

Abstract: CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded glass-ceramics (GCs) are a composite material with the steady physical and chemical properties of glass matrix phase and the superior optical performance of CsPbX₃ quantum dot phase. These materials are used in optical data storage, random laser, X-ray image, lighting and display, solar cells, photocatalysis, etc.. Recent advances on the preparation and the corresponding performance/application were introduced, *i.e.*, the use of fs laser to form CsPbX₃ in selected zone to serve as optical data storage, thereby showing the regular pattern of these materials' composition-structure-performance relationship. Nevertheless, these are some challenges of investigating for these materials, *i.e.*, the in-situ formation of CsPbX₃ in glass matrix is entirely unclear. And the studies on CsPbX₃ precursors' occurrence state, neighbor structure and morphological distribution could further help to understand the formation mechanism of CsPbX₃ in glass, providing a guide to obtain the better CsPbX₃ perovskite quantum dots embedded GCs.

Keywords: quantum dot; glass-ceramic; glass; glass network; topology; perovskite; crystallization; optical data storage

1 量子点微晶玻璃简介

量子点微晶玻璃是一种由量子点微晶相和玻璃相组成的特种玻璃。由一定数量原子组成的量子点微晶在量子限域效应下, 其载流子能级表现出类似

原子离散的能级结构^[1], 因此也被称为“人造原子”^[2]。近年来, 全无机铅卤钙钛矿 CsPbX₃ 量子点微晶由于其卓越的光电特性, 如能隙可调节、发光谱线窄、激发光谱宽、量子效率高等, 在激光、传感器、光通信、光催化、照明显示、太阳能电池等光

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金联合项目(U1902222), 国家自然科学基金地区项目(12062041)。

第一作者: 曹恩豪(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 周大成(1985—), 男, 高级工程师。

邱建备(1970—), 男, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-25.

First author: CAO Enhao (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: caoenhao@kust.edu.cn

Correspondent author: ZHOU Dacheng (1985—), male, Senior Engineer.

QIU Jianbei (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhoudacheng@kust.edu.cn; qiu@kust.edu.cn

电领域有重要应用,但受制于自身的不稳定性^[3-6]。玻璃基质是一种制备简单且物化性能优异稳定的材料,在玻璃中合成量子点不仅可以克服其易分解、易团聚、易受物理化学腐蚀等普遍性问题,进一步地,还可以控制其的分布、尺寸和结构。正因如此,量子点微晶玻璃不失为一种研究和开发量子点应用的复合材料^[7-8]。

事实上,很久以前人类早已制作使用量子点微晶玻璃(如中国郎红、埃及绯红、罗马高脚杯),Jackson 等^[10]1920 年发现其中氧化铜微晶的大小和分布决定了它们的颜色。1932 年,Rooksby 等^[11]使用 XRD 技术证实了硒红玻璃中存在 CdS_xSe_{1-x}微晶。1942 年,Sullivan 和 Austin 等^[12-13]论述了 Cd、Se、S 元素对硒红玻璃的着色作用并申请了工业制造硒宝石玻璃作为商用截止型滤光玻璃片的专利。1962 年,黄熙怀^[14]论证了硒红、铜红、锑红玻璃中存在的 CdS_x·CdSe_{1-x}、Cu₂O、Sb₂S 微晶是此类玻璃着色的原因。1981 年,王世焯等^[15]探讨了硫属铅化物和硫属锡化物在玻璃中的着色机理,并把此类玻璃定义为半导体掺杂有色玻璃。20 世纪 80 年代末,“量子点”的提出和发展受到广大科研工作者的广泛关注,有关量子点微晶玻璃研究从此逐年增长。在诸多量子点微晶玻璃中,近年来新发展的 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃因其优异性能而成为了研究焦点,本文从制备加工和性能应用 2 个角度简介了其研究进展。

2 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的制备与加工

2.1 微晶玻璃的制备方法

传统的熔融淬冷法是制备量子点微晶玻璃的常用方法,这种方法可用较短时间得到大尺寸的形状各异的玻璃原胚甚至直接得到自结晶的微晶玻璃^[16-17],玻璃原胚经过如一次热处理^[18]、二次热处理^[19]、飞秒激光^[7]、X 射线^[20]、γ 射线^[21]、离子束^[22]、等离子^[23]、离子交换^[24-25]、磁控溅射^[26-27]、改进化学气相沉积^[28-29]、原子层沉积^[30]、力诱导析晶^[31]、水诱导析晶^[32]、双重封装^[33]等加工得到量子点微晶玻璃。

溶胶凝胶法^[34-35]是另一种制备量子点微晶玻璃的方法,这种方法虽然需要较多时间,但结合旋涂、浸入-提拉等加工方式可以获得量子点分布均匀的特定厚度的量子点微晶玻璃薄膜。

在一定程度上,熔融淬冷法和溶胶凝胶法可以满足大部分量子点微晶玻璃的制备需要。当然,更

多方法如真空熔融淬冷法^[36]、微孔玻璃浸渍法^[37]、无机气凝胶浸渍法^[38]、放电等离子烧结法^[39-40]、液相烧结法^[9]等正在涌现。

为获得性能优异的 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃,研究开发其加工策略必不可少,如调控 CsPbX₃ 尺寸和分布、使 CsPbX₃ 自结晶或同素异构、对 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃掺杂、在玻璃中形成 CsPbX₃ 双量子点或与其他微晶共存等。

2.2 调控 CsPbX₃ 的尺寸

由于量子限域效应,CsPbX₃ 量子点微晶玻璃性能如光学吸收边位置和光致发光峰有赖于其中 CsPbX₃ 的尺寸。目前,调控 CsPbX₃ 尺寸的常见方法是在玻璃原胚中形成特定尺寸 CsPbX₃,该方法可操作性强且可适用大多数玻璃体系。如 Weng 等^[41]用硫化锗玻璃在 277~315 °C 热处理获得了约 20~50 nm 的 CsPbI₃ 微晶,并发现其晶化行为符合 Ostwald 生长过程。表 1 统计了氧化物玻璃不同热处理条件对应的 CsPbX₃ 量子点形态。

引入网络修饰体改变玻璃网络结构调控 CsPbX₃ 量子点尺寸,如 Chen 等^[42]把氟化物加入到玻璃中促进了 CsPbX₃ 长大,在硼硅酸盐玻璃中形成了 CsPbCl₃。Zhang 等^[43]把 SrO、CaO、MgO 分别加入到硼硅酸盐玻璃中,发现加入 SrO 的 CsPbBr₃ 发光效率最高。Xu 等^[44]把 CaF₂ 加入到玻璃中促进其中离子的迁移,获得了发光峰 516~538 nm 的 CsPbBr₃。Zhu 等^[45]把 Bi 加入到硼硅酸盐玻璃中调控 CsPbBr₃ 尺寸,其尺寸随 Bi 的加入量增多而变小,并获得了 523~493 nm 的 CsPbBr₃ 发光峰。类似的,作者团队^[46]把 Ag 加入到硼硅酸盐玻璃中调控 CsPbBr₃ 尺寸,其尺寸随 Ag 的加入量增多而变小,并获得了 515~523 nm 的 CsPbBr₃ 发光峰。

变化玻璃组分改变玻璃网络结构调控 CsPbX₃ 量子点尺寸,如 Shen 等^[47]在磷酸盐玻璃中发现,增加少量的 SiO₂ 可以形成更多 P—O—Si 键可以一定程度聚集离子有助于 CsPbBr₃ 的形核长大。作者团队^[48]通过减少 B₂O₃ 增加 SiO₂ 使硼硅酸盐玻璃网络结构从低聚态向高聚态转变,在其中获得了从 3.18 nm 到 6.01 nm 的 CsPbBr₃。类似的,Pang 等^[49]在锗硅酸盐玻璃减少[GeO₄]增加[SiO₄]使网络结构向更紧密转变,在其中获得了从 7.93 nm 到 3.81 nm 的 CsPbBr₃。

表 1 不同热处理条件下玻璃中 CsPbX₃ 量子点形态Table 1 Summary of heat-treatment parameters for CsPbX₃ quantum dots' morphology and performance

Glass type	Crystal	Heat-treatment parameters		Morphology and performance			Ref.
		Processing time/h	Temperature/°C	Size/nm	Emission peak/nm	Absorption edge/nm	
aluminosilicate-based oxyfluoride	CsPbBr ₃	10	400–550		500–512		[60]
borogermanate	CsPbBr ₃	10	460–520		515–523	510–525	[61]
borogermanate	CsPbI ₃				648–730		[62]
boron-barium	CsPb(ClBr) ₃	3–12	450–530		442–528		[63]
boron-barium	CsPbBr ₃	2–12	490–550		510–525		[64]
boron-barium	CsPbBr ₃	3	490–550			494–525	[65]
boron-barium	CsPbI ₃	3+3	100–150+150–200		675–691		[19]
borosilicate	CsPbBr ₃	5	440–530	5.64–7.61	498–522		[66]
borosilicate	CsPbCl ₂ Br ₁	10	440–530	3.75–6.2			[67]
fluorophosphate	CsPbBr ₃				470–536		[68]
phosphate	CsPbBr ₃	5–10	390–410	6.6–9.6	493–518	478–508	[69]
phosphate	CsPbBr ₃	3	400–490		530–542		[70]
phosphate	CsPbCl ₃	10	360–420	4.85–6.50	405–410		[71]
tellurite	Cs ₄ PbBr ₆	1	280–330		463–513		[72]
tellurite-tungsten	CsPbBr ₃	3–7	310–350	4.72–9.78			[73]

2.3 调控 CsPbX₃ 的分布

调控量子点在玻璃中的分布是量子点微晶玻璃实现功能化(如光栅、光存储)的必要条件。利用“光”调控 CsPbX₃ 量子点在玻璃中的分布,如 Huang 等^[7]发现玻璃在飞秒激光照射处区域由于非线性多光子吸收温度升高发生结构改变形成 CsPbBr₃ 晶核,再经过低于析晶温度的热处理后,可以在该区域“写入”分散的平均尺寸 3.8 nm 的 CsPbBr₃。并且可以通过飞秒激光作用“擦除”,然后通过热处理再次“写

入”(图 1)。另外还详细讨论了飞秒激光波长、功率、频率和脉冲时长等对“擦写”CsPbBr₃ 的影响,如在相同峰值功率下低重频的飞秒激光可以“写入”更“清晰”的 CsPbBr₃ (图 1)。Du 等^[50]和 Hu 等^[51]也利用“光”在硼酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃中实现 CsPbBr₃ 量子点的分布调控。Sun 等^[52]通过深入研究,进一步利用“光”在 Cl⁻-Br⁻-I⁻ 共掺玻璃中实现 CsPb(Cl_{1-x-y}Br_xI_y)₃ 量子点分布及其卤元素组分的调控,获得了从紫到红的发光峰 480~700 nm 的可见光(图 1)。

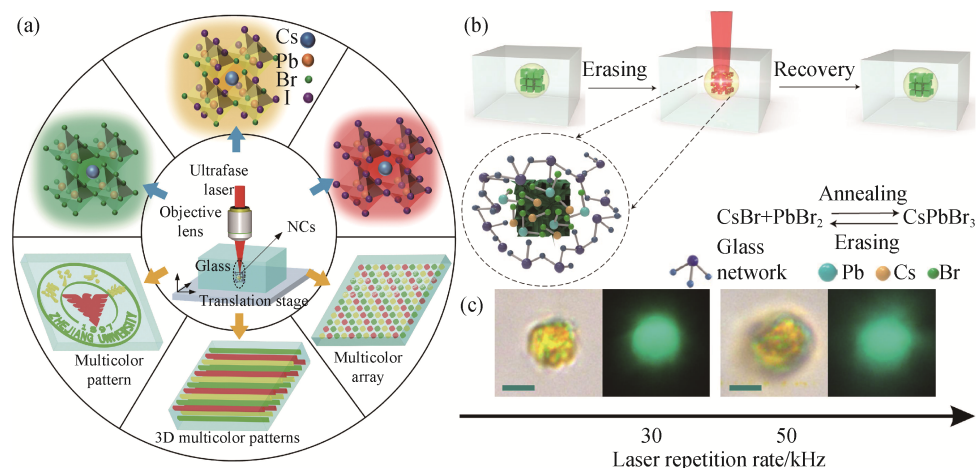


图 1 (a) 利用飞秒激光在玻璃中获得不同分布形式的 CsPbX₃^[52]; (b) CsPbBr₃ 在玻璃中“擦写”机理示意^[7]; (c) 18 000 kW 峰值功率, 220 fs 脉冲时长下, 30 kHz 低重频与 50 kHz 高重频形成的 CsPbBr₃ 光学图像^[7](10 μm 比例尺)

Fig. 1 (a) Schematic of the femtosecond laser writing system for sample fabrication. Different structures and patterns can be controllably created by combing a focused femtosecond laser beam^[52]; (b) Proposed mechanisms of reversible 'writing and erasing' of CsPbBr₃ QDs^[7]; (c) Optical images of fs laser-induced dots (after annealing) formed at different laser repetition rate with pulse duration of 220 fs and laser peak power of 18000 kW^[7] (Scale bars, 10 μm)

利用“热”调控 CsPbX₃ 量子点在玻璃中的分布, 如 Duan 等^[53]在硼硅酸盐玻璃中利用热处理也实现了 CsPbX₃ 的“擦写”。利用“力”调控 CsPbX₃ 量子点在玻璃中的分布, 如 Xiang 等^[31]和 Zhang 等^[54]利用机械应力破坏玻璃网络结构, 分别诱导 CsPb(BrI)₃ 和 CsPbBr₃ 在磷酸盐玻璃的受力处形成, Lu 等^[55]在碲酸盐玻璃中也发现类似应力析晶的现象。利用“水”调控 CsPbX₃ 量子点在玻璃中的分布, 如 Li 等^[56]发现磷酸盐玻璃与水接触发生离子交换反应也可以诱导 CsPbBr₃ 的形成。进一步, Wang 等^[57]制备了与水接触诱导析出 CsPbX₃ 的氟磷酸盐玻璃, 其发光峰 414~713 nm。

利用玻璃网络结构调控 CsPbX₃ 量子点在玻璃中的分布, 如作者团队^[58-59]通过增加 B₂O₃ 减少 SiO₂ 使硼硅酸盐玻璃网络结构从三维拓扑向二维拓扑转变, 并在其中获得了由~5.2 nm 的 CsPbBr₃ 自组装形成的~32 nm 的 CsPbBr₃ 量子点超晶格结构(图 2)。

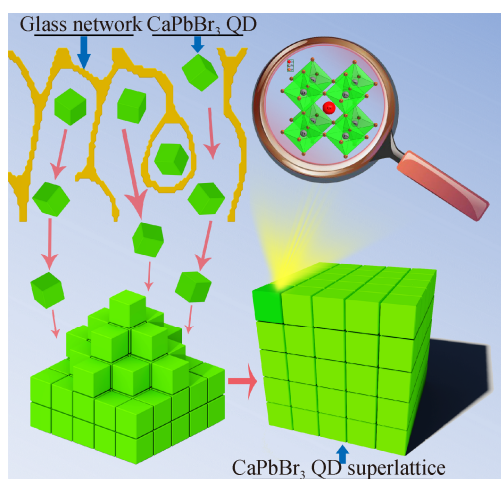


图 2 在二维化的玻璃网络结构中合成 CsPbBr₃ 超晶格^[59]
Fig. 2 Synthesis of a CsPbBr₃ quantum dot superlattice in two-dimensional glass matrix network^[59]

2.4 CsPbX₃ 的自结晶和同素异构

量子点自结晶即在玻璃熔融淬冷后无需经过进一步加工, 在玻璃中可以直接析出量子点微晶相。如 Wang 等^[16]发现了 CsPbBr₃ 与 EuPO₄ 共存的自结晶磷酸盐微晶玻璃, Aryal 等^[74]发现了 CsPbBr₃ 自结晶磷酸盐微晶玻璃, Yuan 等^[17]发现了可析出少量 CsPbBr₃ 的自结晶碲硼酸盐微晶玻璃, Duan 等^[75]在硼硅酸盐玻璃获得了自结晶 Cs₄PbBr₆ 微晶, Liu 等^[76]发现了 CsPbBr₃ 与 Cs₄PbBr₆ 共存的自结晶硼硅酸盐微晶玻璃, Lu 等^[77]发现了掺入 Ag 的自结晶 CsPbBr₃ 硼硅酸盐微晶玻璃。本文作者团队^[78]通

过添加 LiBr 调控硼硅酸盐玻璃网络结构, 随 LiBr 的增加, 更多的[BO₃]结构转变为[BO₄]结构, 玻璃网络连通性随之从二维向三维高聚集态转变, 使得其中的 Cs、Pb、Br 更容易聚集到一处发生接触, 高聚集态玻璃相的分离可以进一步诱导这些离子自结晶形成 CsPbBr₃ 量子点。

Duan 等^[72,75,79]制备了自结晶的 Cs₄PbBr₆ 硼硅酸盐玻璃和稀土掺杂的 Cs₄PbBr₆ 碲酸盐玻璃, 并讨论了其光学性能。进一步地, Li 等^[80]发现通过改变 Cs₂CO₃ 用量可以控制在硼硅酸盐玻璃中形成 Cs₄PbBr₆ 或 CsPbBr₃, 并较详细地对比了 CsPbBr 同素异构微晶的光学性能。

2.5 对 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃掺杂

掺杂替代 Cs 的元素。Shao 等^[81]制备了用 K 替代 Cs 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, CsPbBr₃ 发光峰随 K/Cs 比的增大从~525 nm 减小到~520 nm, 并在 K/Cs 比为 1.5 时获得了最高量子效率。Zhang 等^[82]制备了用 Rb 替代 Cs 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, CsPbBr₃ 平均尺寸随 Rb/Cs 比的增大从 5.28 nm 变小到 3.43 nm, 其对应发光峰从 523 nm 减小到 475 nm。

掺杂替代 Pb 的元素。He 等^[83-84]用熔融淬冷法制备了 Mn 替代 Pb 的 CsPb(BrI)₃ 微晶玻璃和 CsPb(ClBr)₃ 微晶玻璃, CsPb(BrI)₃ 尺寸随 Mn/Pb 比的增大变小, 其发光峰位在 572~708 nm。Liu 等^[85]制备了用 Sn 替代 Pb 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, CsPbBr₃ 发光峰随 Sn/Pb 比的增大从 518 nm 减小到 506 nm。Ding 等^[86-87]制备了用 Zn 替代 Pb 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, CsPbBr₃ 尺寸随 Zn/Pb 比的增大变小, 对应发光峰从 529 nm 减小到 517 nm。Zhang 等^[88]、Shen 等^[89]、Zhao 等^[90]分别制备了用 Ti 替代 Pb 的 CsPbI₃ 微晶玻璃和 CsPbBr₃ 微晶玻璃以及用 Cd 替代 Pb 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, CsPbI₃ 发光峰随 Ti/Pb 比的增大从~680 nm 减小到~650 nm, CsPbBr₃ 发光峰随 Ti/Pb 比的增大从~517 nm 减小到~497 nm, CsPbBr₃ 发光峰随 Cd/Pb 比的增大从~524 nm 减小到~475 nm。Long 等^[91]制备了用 Sb 完全替代 Pb 的 Cs₃Sb₂Br₉ 微晶玻璃, 并发现玻璃结构中的[Sb₂Br₉]二八面体簇与 Cs 的结合有利于 Cs₃Sb₂Br₉ 的形核。Liu 等^[92]制备了掺杂 Sm 替代 Pb 的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, 并直接与蓝光芯片结合获得白光 LED。

掺杂过渡金属。He 等^[34]在溶胶凝胶法制备的 CsPbCl₃ 微晶玻璃中掺入 Mn, 并丝网印刷到 Ce-PiG 玻璃上与蓝光芯片结合的获得暖白光 LED。此外, Zhou 等^[93]制备了 Mn 掺杂的 CsPbCl₃、CsPb(Cl/Br)₃

2 种微晶玻璃, 获得 Mn^{2+} 发光峰~625 nm 的高效发光。Cao 等与本文作者合作^[94]制备了 Mn 掺杂的 CsPbCl_3 微晶玻璃, 并发现 Mn 与 CsPbCl_3 在其中十分接近, CsPbCl_3 的存在使 Mn 在 650 nm 的发光强度提高了 11 倍, 对应量子效率从 3% 提高到 28.5%。Zhuang 等^[95]在熔融淬冷法制备的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 磷硼玻璃中也掺入 Mn, 并发现其中 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 激子复合发光与激子能量传递到 Mn 发光两种过程在不同温度下的相对变化关系, 并利用这种变化关系产生的发光峰强比与温度存在的强线性关系用作温度传感。

掺杂稀土元素。Yuan 等^[96–97]掺杂 Eu^{3+} 到 CsPbBr_3 微晶玻璃和 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 微晶玻璃中, 使量子效率分别从 35.2% 提高到 73.5%、从 15.5% 提高到 64.7%。He 等^[98]在 CsPbBrI_2 中掺入 Gd^{3+} , 使量子效率从 15.3% 提高到 37%。Zhu 等^[99]在 CsPbBr_3 中掺入 Dy^{3+} , 使量子效率从 35.9% 提高到 62.5%。Yuan 等^[100]掺杂 Yb^{3+} 到 CsPbI_3 微晶玻璃中, 使量子效率从 20% 提高到 66.7%。Zhang 等^[101]掺杂 Tb^{3+} 到 CsPbI_3 微晶玻璃中, 使量子效率从 5.98% 提高到 28.62%。Liu 等^[102]在 CsPbBr_3 微晶玻璃掺入 Yb 和 $\text{Ln}(\text{Er}^{3+}$ 或 $\text{Tm}^{3+})$ 稀土离子, 实现稀土离子的上转换发光, 并发现 CsPbBr_3 对 Er^{3+} 绿光和 Tm^{3+} 蓝光的再吸收现象。本文作者团队^[103]制备了 Eu^{3+} 掺杂的 CsPbBr_3 硼硅酸盐玻璃, 发现 CsPbBr_3 带隙随 Eu^{3+} 含量的增多变大, 其对应的发光峰从 522 nm 减小到 496 nm, 可作为防蓝光玻璃。

2.6 在玻璃中形成两种微晶结构

双量子点微晶共存。本文作者团队^[46]制备了 Ag 与 CsPbBr_3 共存微晶玻璃, 并发现 Ag 量子点的存在可以增强 CsPbBr_3 量子点的发光和玻璃的热稳定性, Xu 等^[104]同样制备了这种玻璃并通过量子效率进一步讨论 Ag 量子点等离子近场效应对 CsPbBr_3 微晶玻璃的作用。Yu 等^[105]制备了 GeS_2 与 CsPbCl_3 共存微晶玻璃, 其中 CsPbCl_3 尺寸在 10~200 nm。Zhang 等^[106]制备了 CsPbCl_3 与 CsPbI_3 共存微晶玻璃。Kolobkova 等^[68]制备了 CsPbCl_3 与 CsPbBr_3 共存微晶玻璃和 CsPbBr_3 与 CsPbI_3 共存微晶玻璃, 分析认为 CsPbCl_3 的形成是一种在 CsPbBr_3 晶核上析晶的异质结过程。Liu 等^[76]、Yang 等^[107]和 Zheng 等^[108]都制备了 CsPbBr_3 与 Cs_4PbBr_6 同素异构微晶共存硼硅酸盐玻璃, 并较详细地研究了其光学特性。Li 等^[56]制备了 CsEuBr_3 与 CsPbBr_3 共存微晶玻璃, 并

与蓝光芯片结合获得了白光 LED。

与非量子点的微晶共存。如 Wang 等^[16]制备了 CsPbBr_3 与 EuPO_4 共存微晶玻璃, Duan 等^[109]制备了 Cs_4PbBr_6 与 $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_{12}$ 共存微晶玻璃, Yu 等^[105]制备了 CsPbCl_3 、 GeS_2 与 PbGeS_3 共存微晶玻璃, Li 等^[110]制备了 CsPbBr_3 与 $\text{Tm}:\text{NaYbF}_4$ 共存微晶玻璃。

3 CsPbX_3 量子点微晶玻璃的性能及应用

3.1 荧光性能

CsPbX_3 量子点微晶玻璃发光中一些或新颖的或可以深入研究的现象, 如作者团队^[59]在玻璃中获得了由~5.2 nm 的 CsPbBr_3 微晶自组装形成的~32 nm 的 CsPbBr_3 超晶格结构, 并获得其发光峰~545 nm 的超荧光。Kozlov 等^[111]制备了 CsPbBr_3 微晶玻璃, 发现其存在对荧光的再吸收现象, 并认为存在“荧光的”和完全“不荧光的”两种 CsPbBr_3 。Zhang 等^[112]制备了 CsPbI_3 微晶玻璃, 通过详细研究其在 520 nm 激发下的时间分辨光谱和瞬态吸收光谱, 发现 CsPbI_3 的表面缺陷对载流子的诱捕是导致其量子效率不高的原因。Liu 等^[76]制备了 CsPbBr_3 与 Cs_4PbBr_6 共存硼硅酸盐玻璃, 并获得发光中心~555 nm 线宽~30 nm 的 CsPbBr_3 自发射。Duan 等^[79]制备了 Tb^{3+} 掺杂的 Cs_4PbBr_6 微晶玻璃, 获得来自激子的 467 nm 发光峰和来自 Cs_4PbBr_6 的 507 nm 发光峰。Lu 等^[55]制备了反热猝灭的应力诱导析晶 CsPbBr_3 微晶玻璃, 获得发光峰位 512 nm 和 460 nm 的双发光, 分别对应 CsPbBr_3 发光和 Br 空位发光。Wang 等^[113]发现制备的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 微晶玻璃可被 X 射线激发发光, 荧光可达市售 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 单晶闪烁体的 1/18, 并发现其 X 射线损伤可经热处理恢复。

3.2 上转换发光性能

Zhang 等^[114]制备了硼硅酸盐的 CsPbX_3 量子点微晶玻璃, 其中 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 、 CsPbBr_3 、 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ 在 800 nm 激光激发下发光峰分别为 485 nm、530 nm 和 607 nm。Wang 等^[115]把 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 微晶玻璃与 CsPbBr_3 微晶玻璃混合制成 SEBS 薄膜, 得到其 800 nm 激光 0.159 4 mJ/cm² 强度下的上转换双峰发光。Quan 等^[116]发现含有约 35~45 nm 的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 的玻璃既存在对 800 nm 激光的双光子吸收又存在对 1 300 nm 激光的三光子吸收, 其多光子吸收强度随 Br 占比的增加而提高。Sun 等^[52]制备了 CsPbI_3

微晶玻璃, 获得 1 030 nm 激发的 CsPbI₃ 发光峰 ~673 nm 发光, 其双光子吸收系数为 9.76×10^{-11} cm/W。Liu 等^[76]制备了 CsPbBr₃ 与 Cs₄PbBr₆ 共存硼硅酸盐玻璃, 并获得其 ~1.04 mJ/cm² 的双光子泵浦阈值。Xu 等^[44,117]制备了 CsPbBr₃ 微晶玻璃, 实现其在 1 030 nm 激光激发下的双光子反向饱和吸收产生的 ~525 nm 上转换发光, 通过添加网络修饰体 CaF₂ 改变玻璃网络结构控制其中 CsPbBr₃ 的形态, 使发光强度增强了 8 倍。

与玻璃中的其他微晶配合获得上转换发光, 如 Li 等^[110]制备了 CsPbBr₃ 与 Tm:NaYbF₄ 共存的微晶玻璃, Tm:NaYbF₄ 可作为敏化剂通过辐射传递能量给 CsPbBr₃ 实现其 980 nm 激发下的上转换发光, 并使 CsPbBr₃ 上转换发光寿命(从 ~100 ns 提高 3 个数量级到 ~200 μs)。

3.3 稳定性

利用稳定的玻璃基质维持 CsPbX₃ 量子点优异性能的包覆策略可以有效避免量子点在光、热以及潮湿环境中的分解或者团聚。表 2 介绍了 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的稳定性。

3.4 应用

CsPbX₃ 微晶玻璃可直接作为滤波片^[65]、或应力感应^[31](如区别摩擦力强度)、或温度测量^[55](如与掺杂元素的荧光对比做自校准温度计)、或离子探测^[37,54](如对 Pb 离子的识别和浓度标定、对 Br 离子和 Cl 离子的区别)、或可视防伪^[118](如用 CsPbX₃ 微晶玻璃与 KYb₂F₇:Tm 微晶玻璃混合粉末制得可由紫外或近红外激发的多重防伪油墨见图 3)。

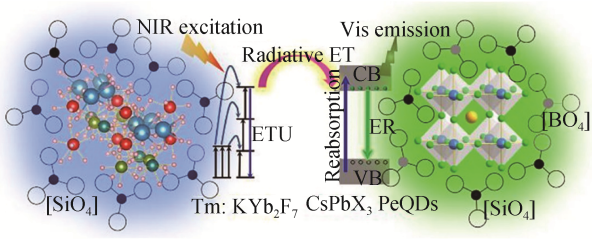


图3 980 nm 激光激发下, 能量从 Tm:KYb₂F₇ 传递到 CsPbX₃ 的上转换发光^[118]
Fig. 3 Schematic illustration of radiative energy transfer upconversion process in CsPbX₃ PeNCs@glass upon 980 nm NIR laser excitation triggered by Tm:KYb₂F₇@glass^[118]

表 2 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的稳定性
Table 2 Summary of CsPbX₃ quantum dots embedded GCs' stability

Glass type	Crystals	Heating-cooling cycle			Accelerated aging test		Water tolerance		Ref.
		Cyclic temperature	Cyclic count	Recovery rate	Condition	Recovery rate	Immersion time	Recovery rate	
Aluminosilicate	CsPbBr ₃	25 °C~275 °C	10	No significant change	30 mins laser irradiation	No significant change	60 d	No Significant change	[119]
Borate	CsPbBr ₃	25 °C~100 °C	1	9%	500 h@25 °C and 85%RH	95.90%	40 d	90%	[113]
		+25 °C~200 °C	+1	95%					
Borophosphate	CsPbBr ₃	300K~500 K	1	100%			10 d	90%	[50]
		+300 K~450 K	+1				40 d	75%	
Borosilicate	CsPbBr ₃	25 °C~100 °C	1	No significant change	60 mins laser irradiation	No significant change	1 months	No Significant change	[120]
		+25 °C~200 °C	+1	93%				Enhanced (>100%)	
Phosphate	CsPbBr ₃				50 days in air	Weakened	50 d		[32]
Phosphorosilicate	CsPbBr _{1.2} I _{1.8}	RT~180 °C	1	75%	500 h@25 °C and 85%RH	95.90%	40 d	90%	[121]
Tellurite	CsPbBr ₃	RT~100 °C	1	92%			120 h	90%	[17]
		+RT~150 °C	+1	82%			45 d	60%	
		+RT~200 °C	+1	60%					
Tellurite-Tungsten	CsPbBr ₃						60 d	No Significant change	[73]

在照明显示领域, 结合 CsPbX₃ 优异的光学性能与玻璃基质稳定的物化性能的 CsPbX₃ 微晶玻璃将进一步增强量子点在植物生长照明^[88]、背光光

源^[122]、激光投影^[120]、白光 LED^[123]等方面商业化应用竞争力^[124]。表 3 介绍了 CsPbX₃ 微晶玻璃制作的 LED 在不同色域标准下的覆盖百分比。

表 3 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃显示器件不同色域标准下的覆盖百分比

Table 3 Summary of the CsPbX₃ quantum dots embedded GCs LED devices' color gamut cover rate in two standard

Glass type	NTSC 1953	Rec. 2020	References
Boron-Barium	119%	93%	[125]
Boron-Germanium	108%–125%	77%–86%	[33,61]
Borophosphate	125%	78%	[126]
Borosilicate	82%–140%	75%–98%	[8,42,115,127]
Phosphorosilicate	74%–99%	58%–94%	[121,128]

CsPbX₃ 量子点微晶玻璃还可以集成到附加值更高的领域。如 Ma 等与本文作者合作^[129]制备了 Eu³⁺掺杂的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, 并作为闪烁体可以得到 15 lp/mm 分辨率的 X 射线成像。

Zhang 等^[66]制备了不同热处理温度的 CsPbBr₃ 微晶玻璃, 其在 800 nm 飞秒激光作用下可得到 1.1 nm 半高宽的发光峰~527 nm 随机激光。Du 等^[70]制备了 CsPbBr₃ 硼酸盐微晶玻璃并拉制成光纤, 并测试了其是否可以对 351 nm 激光放大以及对 532 nm 激光的增益效果。

Sun 等^[52]用飞秒激光制作了~800 nm 线宽~7 μm 间距 CsPbBr₃ 线和~3 μm 线宽~3 μm 间距的 CsPbI₃ 光栅。Hu 等^[51]用具有 CsPbBr₃ 光栅结构的玻璃作为聚光器, 不仅可以弱化 CsPbBr₃ 自吸收, 还可以实现光谱转换, 提高了太阳能电池量子效率。Ding 等^[87]用 CsPbBr₃:Zn 微晶玻璃光催化分解水制氢, 产氢率可以达到 127.04 μmol·g⁻¹。

实现信息数据的存储, 如 Huang 等^[7]利用飞秒激光在玻璃中“擦写”CsPbX₃, 其中的 CsPbBr₃ 平均尺寸小于 4 nm (见图 4)。如果把玻璃每 2 μm 立方区域作为 1 个比特, 其中 CsPbX₃ 的有无作为 0 和 1 的判断, 那么在 15 cm×15 cm×0.5 cm 大小的玻璃上将可以存储~175 GB 的数据, 这是相同体积下微软公司石英玻璃可存储数据的 2 倍多^[130], 相信通过优化“擦写”工艺将可以实现甚至超过这一预期目标。

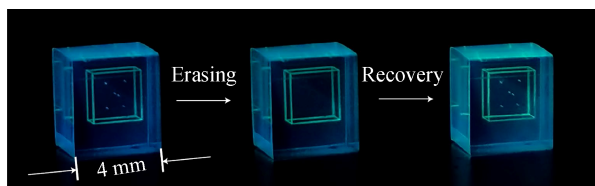


图 4 玻璃中“擦写”CsPbBr₃ 三维结构的照片^[7]

Fig. 4 Photographs of a larger-sized cubic sample for the demonstration of a reversible CsPbBr₃ QD 3D structure^[7]

4 结束语与展望

CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的研究丰富了微晶玻璃体系, 不仅直观地构建了材料的结构、性能和应用的相互关系, 还为 CsPbX₃ 量子点功能器件的研究提供了宝贵数据和有效途径。

本文概述了科研人员近年在 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的制备与加工、性能与应用两方面取得的进展。不过, 其在未来的研究中仍面临诸多挑战, 如 CsPbX₃ 在玻璃基质中的原位生长机理并不完全清楚, 对 CsPbX₃ 前驱体在“玻璃微反应器”中的赋存状态、近邻结构和分布形态的研究将有助于进一步认识 CsPbX₃ 在玻璃中的形成机理, 为获得光学性能更好的 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃提供理论指导。

随着对 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃进一步深入研究, 其将有可能在随机激光、X 射线成像、照明显示、太阳能电池、光催化等多个领域, 特别是率先在光学数据存储发挥出重要作用。

参考文献:

- [1] BARBAGIOVANNI E G, LOCKWOOD D J, SIMPSON P J, et al. Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment[J]. Appl Phys Rev, 2014, 1(1): 011302.
- [2] MCEUEN P L. Artificial atoms: new boxes for electrons[J]. Science, 1997, 278(5344): 1729–1730.
- [3] 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 Min, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 972–982.
- [4] 兰月梅, 王栋, 张国星, 等. 铯铅卤化物钙钛矿量子点从玻璃中析出的诱导因素[J]. 发光学报, 2021, 42(5): 605.
LAN Yuemei, WANG Dong, ZHANG Guoxing, et al. Chin J Lumin(in Chinese), 2021, 42(5): 605.
- [5] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. Science, 1996, 271(5251): 933–937.
- [6] TENG Y, SHARAFUDEEN K, ZHOU S, et al. Glass-ceramics for photonic devices[J]. J Ceram Soc Jpn, 2012, 120(1407): 458–466.
- [7] HUANG X, GUO Q, YANG D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. Nat Photon, 2020, 14(2): 82–88.
- [8] LIN J, LU Y, LI X, et al. Perovskite quantum dots glasses based backlit displays[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(2): 519–528.
- [9] HOU J, CHEN P, SHUKLA A, et al. Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses[J]. Science, 2021, 374(6567): 621–625.
- [10] JACKSON, H. Some colouring agents in glasses and glazes[J]. Nature, 1927, 120: 264–266.
- [11] ROOKSBY H P. The colour of selenium ruby glasses[J]. J Soc Glass Technol, 1932, 16: 171.
- [12] SULLIVAN J D, AUSTIN C R. Selenium ruby glass[J]. J Am Ceram

- Soc, 1942, 25(5): 123–127.
- [13] AUSTIN C R, SULLIVAN J D. Selenium Ruby Glass[P]. US Patent, 2382282. 1945-08-14.
- [14] 黄熙怀. 关于铜红、硒红及锑红玻璃的着色机理问题[J]. 硅酸盐学报, 1962, 1(2): 98–102.
HUANG Xihuai. J Chin Ceram Soc, 1962, 1(2): 98–102.
- [15] 王世焯, 杨广治. 硫属铅化物在玻璃中着色机理的研究[J]. 光学精密工程, 1981(4): 21–27.
WANG Shizhuo, YANG Guangzhi. Opt Precision Eng (in Chinese), 1981(4): 21–27.
- [16] WANG C, LIN H, XIANG X, et al. CsPbBr₃/EuPO₄ dual-phase devitrified glass for highly sensitive self-calibrating optical thermometry[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(37): 9964–9971.
- [17] YUAN S, CHEN D, LI X, 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.
- [18] MA D W, CHENG C. Crystallization behaviors of PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(5): 1428–1435.
- [19] ZHANG X, GUO L, ZHANG Y, et al. Excellent exciton luminescence of CsPbI₃ red quantum dots in borate glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 541: 120066.
- [20] STANLEY H B, BANERJEE D, VAN BREEMEN L, et al. X-ray irradiation induced reduction and nanoclustering of lead in borosilicate glass[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(39): 9331–9339.
- [21] DE LAMAEESTRE R E, BÉA H, BERNAS H, et al. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography[J]. Phys Rev B, 2007, 76(20): 205431.
- [22] MANGOLD H M, KARL H, KRENNER H J. Site-selective ion beam synthesis and optical properties of individual cdse nanocrystal quantum dots in a SiO₂ matrix[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(3): 1339–1344.
- [23] SO B, LIU C, HEO J. Plasmon-assisted precipitation of PbS quantum dots in glasses containing Ag nanoparticles[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(8): 2420–2422.
- [24] VARMA R S, KOTHARI D C, TEWARI R. Nano-composite soda lime silicate glass prepared using silver ion exchange[J]. J Non-Cryst Solids, 2009, 355(22-23): 1246–1251.
- [25] 刘会欣, 杨修春, 赵建富, 等. 银纳米颗粒/玻璃复合材料的吸收光谱特征[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(10): 1922–1926.
LIU Huixin, YANG Xiuchun, ZHAO Jianfu, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(10): 1922–1926.
- [26] HAO X J, CHO E C, FLYNN C, et al. Effects of boron doping on the structural and optical properties of silicon nanocrystals in a silicon dioxide matrix[J]. Nanotechnology, 2008, 19(42): 424019.
- [27] NEKIĆ N, SANCHE-PARRAMON J, BOGDANOVIĆ-RADOVIĆ I, et al. Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: tuning the optical absorption by the core and shell size[J]. Nanophotonics, 2017, 6(5): 1055–1062.
- [28] LUONG J C, BORRELLI N F. Fabrication of III-V semiconductor quantum dots in porous glass[J]. MRS Proc, 1988, 144: 695–700.
- [29] KIR'YANOV A V, PAUL M C, BARMENKOV Y O, et al. Silicon nano-particles doped optical fiber: fabrication, characterization, and application[J]. J Lightwave Technol, 2013, 31(11): 1762–1774.
- [30] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, et al. CsPbBr₃ QD/AIO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(36): 10696–10701.
- [31] XIANG X, LIN H, LI R, et al. Stress-induced CsPbBr₃ nanocrystallization on glass surface: Unexpected mechanoluminescence and applications[J]. Nano Res, 2019, 12: 1049–1054.
- [32] LI P, XIE W, MAO W, et al. Luminescence enhancement of CsPbBr₃ quantum dot glasses induced by two unexpected methods: Mechanical and hydration crystallization[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(2): 473–480.
- [33] NAM Y H, HAN K, CHUNG W J, et al. Double encapsulation of cspbbr₃ perovskite nanocrystals with inorganic glasses for robust color converters with wide color gamut[J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(7): 7072–7078.
- [34] HE M, CHENG Y, SHEN L, et al. Mn-doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots (PQDs) incorporated into silica/alumina particles used for WLEDs[J]. Appl Surface Sci, 2018, 448: 400–406.
- [35] LI Z, KONG L, HUANG S, et al. Highly luminescent and ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith[J]. Angew Chem, 2017, 129(28): 8246–8250.
- [36] 戚嘉妮, 许银生, 魏淑林, 等. 纳米晶复合 Er³⁺掺杂 Ge-In-S-CsI 玻璃的发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2013(7): 1004–1008.
QI Jiani, XU Yinsheng, WEI Shulin, et al. J Chin Ceram Soc, 2013(7): 1004–1008.
- [37] HAN Y, SUN J, YE S, et al. A stimuli responsive material of perovskite quantum dots composited nano-porous glass[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(41): 11184–11192.
- [38] LI Z, SONG C, LI J, et al. Highly efficient and water-stable lead halide perovskite quantum dots using superhydrophobic aerogel inorganic matrix for white light-emitting diodes[J]. Adv Mater Technol, 2020, 5(2): 1900941.
- [39] ZHANG X, LUO W, WANG L J, et al. Third-order nonlinear optical vitreous material derived from mesoporous silica incorporated with Au nanoparticles[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(34): 6966–6970.
- [40] 王连军, 周蓓莹, 顾士甲, 等. 硅基氧化物发光玻璃及其制备技术研究进展[J]. 无机材料学报, 2016, 31(10): 1013–1022.
WANG Lianjun, ZHOU Beiyang, GU Shijia, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2016, 31(10): 1013–1022.
- [41] WENG K, LONG N, GUO Y, et al. Nanocrystallization of α -CsPbI₃ perovskite nanocrystals in GeS₂-Sb₂S₃ based chalcogenide glass[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 4148–4152.
- [42] CHEN D, LIU Y, YANG C, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. Nanoscale, 2019, 11(37): 17216–17221.
- [43] ZHANG B, ZHANG K, LI L, et al. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots by embedded in borosilicate glass[J]. J Alloys Compd, 2021, 874: 159962.
- [44] XU Z, CHEN T, ZHANG D, et al. Tuning the optical properties in CsPbBr₃ quantum dot-doped glass by modulation of its network topology[J]. J Mater Chem C, 2021, 9: 6863–6872.
- [45] ZHU Y, YANG B, LU Q, et al. A cyan emitting CsPbBr₃ perovskite quantum dot glass with Bi doping[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2020, 9(12): 126003.
- [46] ZHANG K, ZHOU D, QIU J, et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence and stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots in borosilicate glass[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(4): 2463–2470.
- [47] SHEN Y, MA L, JIANG H. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the luminescence properties of inorganic perovskite (CsPbBr₃) quantum dot glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2021, 568: 120956.
- [48] ZHANG K, ZHOU D, QIU J, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of CsPbBr₃ quantum dot doped glasses[J]. J Alloys Compd, 2020, 826: 154111.

- [49] PANG X, SI S, XIE L, 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.
- [50] DU Y, WANG X, SHEN D, et al. Precipitation of CsPbBr₃ quantum dots in borophosphate glasses induced by heat-treatment and UV-NIR ultrafast lasers[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126132.
- [51] HU Y, ZHANG W, YE Y, et al. Femtosecond-laser-induced precipitation of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals in glasses for solar spectral conversion[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 3(1): 850–857.
- [52] SUN K, TAN D, FANG X, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 307–310.
- [53] DUAN Y, LI P, LU Y, et al. Erasable Cs₄PbBr₆ quantum dots glass with switchable photoluminescence[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(15): 3580–3583.
- [54] ZHANG L, LIN H, WANG C, et al. A solid-state colorimetric fluorescence Pb²⁺-sensing scheme: mechanically-driven CsPbBr₃ nanocrystallization in glass[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(16): 8801–8808.
- [55] LU Y, LI P, XIE W, et al. Negative thermal quenching CsPbBr₃ glass-ceramic based on intrinsic radiation and vacancy defect co-induced dual-emission[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(6): 3635–3642.
- [56] LI P, DUAN Y, 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.
- [57] WANG Y, ZHANG R, 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.
- [58] 邱建备, 曹恩豪, 周大成. 一种含 CsPbBr₃ 量子点超晶格结构玻璃及其制备方法[P]. CN Patent, 109987848A, 2019-07-09.
- QIU Jianbei, CAO Enhao, ZHOU Dacheng. CsPbBr₃ quantum dot superlattice structure-containing glass and preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 109987848A, 2019-07-09.
- [59] CAO E, QIU J, ZHOU D, et al. The synthesis of a perovskite CsPbBr₃ quantum dot superlattice in borosilicate glass[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(32): 4460–4463.
- [60] 陈璐, 雷芳, 施鹰, 等. 含CsPbBr₃钙钛矿量子点的硅酸盐基氟氧化物玻璃陶瓷的制备及其发光性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 945–953.
- CHEN Lu, LEI Fang, SHI Ying, et al. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2020, 41(8): 945–953.
- [61] PANG X, ZHANG H, XIE L, et al. Precipitating CsPbBr₃ 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.
- [62] ORESHKINA K, DUBROVIN V, SGIBNEV Y, et al. Luminescent Glass with Lead Perovskite Quantum Dots for Solar Concentrators[C]//2020 International Conference Laser Optics (ICLO). IEEE, 2020: 1–1.
- [63] LIN M, ZHANG X, GUO L, et al. Blue and green light exciton emission of chloro-brominated perovskite quantum dots glasses[J]. *Opt Mater*, 2021, 122: 111654.
- [64] ZHANG X, GUO L, ZHANG Y, et al. Improved photoluminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots glass ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(9): 5028–5035.
- [65] ZHANG X, LIN M, GUO L, et al. Long-wavelength pass filter using green CsPbBr₃ quantum dots glass[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, 138: 106857.
- [66] ZHANG H, YUAN L, CHEN Y, et al. Amplified spontaneous emission and random lasing using CsPbBr₃ quantum dot glass through controlling crystallization[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(19): 2853–2856.
- [67] LIU X, MEI E, LIU Z, et al. Stable, low-threshold amplification spontaneous emission of blue-emitting CsPbCl₂Br₁ perovskite nanocrystals glasses with controlled crystallization[J]. *ACS Photon*, 2021, 8(3): 887–893.
- [68] KOLOBKOVA E V, Kuznetsova M S, NIKONOROV N V. Perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals in fluorophosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 563: 120811.
- [69] AI B, LIU C, DENG Z, et al. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(26): 17349–17355.
- [70] DU Y, YAN S, LI Z, et al. Spectral properties of inorganic cspbbbr₃ quantum dots embedded in phosphate fibers[J]. *J Alloys Compd*, 2021: 160714.
- [71] CHEN S. Optical properties of CsPbCl₃ nanocrystals in phosphate glass[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2019, 30(21): 19536–19540.
- [72] DUAN Y, LI P, LU Y, et al. Origin of bimodal luminescence in Cs₄PbBr₆ quantum dots glass ceramic[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 13381–13390.
- [73] EROL E, KIBRISLI O, ERSUNDU M Ç, et al. Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126053.
- [74] ARYAL P, KIM H J, SAHA S, et al. Rapid and convenient crystallization of quantum dot CsPbBr₃ inside a phosphate glass matrix[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158974.
- [75] DUAN Y, LI P, LU Y, et al. Enhanced luminescence of self-crystallized Cs₄PbBr₆ quantum dots via regulating glass ceramic network structure[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(17): 24198–24206.
- [76] LIU Y, GAO Z, ZHANG W, et al. Stimulated emission from CsPbBr₃ quantum dot nanoglass[J]. *Opt Mater Express*, 2019, 9(8): 3390–3405.
- [77] LU Y, LI P, XIE W, et al. Pure green emission self-crystallization CsPbBr₃ quantum dot glass with Ag⁺ doping for stable light-emitting devices[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(11): 2597–2600.
- [78] WANG D, QIU J, ZHOU D, et al. Lithium doping induced self-crystallization of CsPbBr₃ nanocrystal glass with improved quantum yield and stability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127777.
- [79] DUAN Y, LI 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.
- [80] LI S, LIU G, LIU Q, et al. Ultrastable zero-dimensional Cs₄PbBr₆ perovskite quantum dot glass[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(29): 10646–10652.
- [81] SHAO G, LIU S, DING L, et al. K_xCs_{1-x}PbBr₃ NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes[J]. *Chem Eng J*, 2019, 375: 122031.
- [82] ZHANG H, YUAN R, JIN M, et al. Rb⁺-doped CsPbBr₃ quantum dots with multi-color stabilized in borosilicate glass via crystallization[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(1): 94–102.
- [83] HE M, DING L, LIU S, et al. Superior fluorescence and high stability of B–Si–Zn glasses based on Mn-doped CsPbBr₃ nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 780: 318–325.
- [84] HE M, CHENG Y, SHEN L, et al. Doping manganese into CsPb(Cl/Br)₃ quantum dots glasses: Dual-color emission and super

- thermal stability[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1090–1100.
- [85] LIU S, SHAO G, DING L, et al. Sn-doped CsPbBr₃ QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED[J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 937–944.
- [86] DING L, LIU S, ZHANG Z, et al. Stable Zn-doped CsPbBr₃ NCs glasses toward an enhanced optical performance for WLED[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 22699–22706.
- [87] DING L, SHEN C, ZHAO Y, et al. CsPbBr₃ nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production *via* H₂O splitting[J]. *Molecular Catal*, 2020, 483: 110764.
- [88] ZHANG Z, SHEN L, Zhang H, 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.
- [89] SHEN L, ZHANG Z, ZHAO Y, et al. Synthesis and optical properties of novel mixed-metal cation CsPb_{1-x}Ti_xBr₃-based perovskite glasses for W-LED[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(1): 382–390.
- [90] ZHAO Y, SHEN C, DING L, et al. Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110046.
- [91] LONG N, LIN C, CHEN F, et al. Nanocrystallization of lead-free Cs₃Sb₂Br₉ perovskites in chalcogenide glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(11): 6106–6111.
- [92] LIU J, LIU S, CHEN Y, et al. Sm³⁺-doped CsPbBr₃ NCs glass: A luminescent material for potential use in lighting engineering[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 22688–22693.
- [93] ZHOU Y, LIU C, ZHAO Z, et al. Enhanced luminescence of Mn doped CsPbCl₃ and CsPb(Cl/Br)₃ perovskite nanocrystals stabilized in glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154349.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] YUAN R, SHEN L, SHEN C, et al. CsPbBr₃:xEu³⁺ perovskite QD borosilicate glass: a new member of the luminescent material family[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(27): 3395–3398.
- [97] YUAN R, LIU J, ZHANG H, et al. Eu³⁺-doped CsPbBr_{1.5}I_{1.5} quantum dots glasses: A strong competitor among red fluorescence solid materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 4927–4932.
- [98] HE Q, ZHANG Y, YU Y, et al. Ultraprecise Gd³⁺ doped CsPbBr₂ nanocrystals red glass for high efficiency WLEDs[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128530.
- [99] ZHU Y, YANG B, LU Q, et al. Stable Dy-doped CsPbBr₃ quantum dot glass with enhanced optical performance[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 575: 121224.
- [100] YUAN L, ZHOU L, XIANG W, et al. Enhanced stability of red-emitting CsPbI₃:Yb³⁺ nanocrystal glasses: A potential luminescent material[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 545: 120232.
- [101] ZHANG Y, LIU J, ZHANG H, 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.
- [102] LIU Y, CHEN W, ZHONG J, et al. Upconversion luminescence in Yb/Ln (Ln=Er, Tm) doped oxyhalide glasses containing CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(14): 4275–4282.
- [103] YANG Z, ZHAO L, LI M, 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.
- [104] XU Z, LIU X, QIU J, et al. Enhanced luminescence of CsPbBr₃ perovskite quantum-dot-doped borosilicate glasses with Ag nanoparticles[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(22): 5626–5629.
- [105] YU M, YU X, LONG N, et al. Fabrication and microstructure of perovskite CsPbCl₃ nanocrystallized chalcogenide glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(9): 5045–5049.
- [106] ZHANG Z, SHEN L, ZHAO Y, et al. Coexisting CsPbCl₃:CsPbI₃ perovskite nanocrystal glasses with high luminescence and stability[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123415.
- [107] YANG B, ZHENG F, MEI S, et al. Component regulation and crystallization mechanism of CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskite composite quantum dots-embedded borosilicate glass for light emitting application[J]. *Appl Surface Sci*, 2020, 512: 145655.
- [108] ZHENG F, YANG B, CAO P, et al. A novel bulk phosphor for white LEDs: CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ composite quantum dots-embedded borosilicate glass with high PLQY and excellent stability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 153307.
- [109] DUAN Y, LI P, LU Y, et al. Double nanocrystalline engineering for effective enhanced photoluminescence of Tb³⁺ in glass ceramic[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 15219–15227.
- [110] LI X, YANG C, YU Y, et al. Dual-modal photon upconverting and downshifting emissions from ultra-stable CsPbBr₃ perovskite nanocrystals triggered by co-growth of Tm: NaYbF₄ nanocrystals in glass[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(16): 18705–18714.
- [111] KOZLOV O V, SINGH R, AI B, et al. Transient spectroscopy of glass-embedded perovskite quantum dots: Novel structures in an old wrapping[J]. *Zeitschrift für Phys Chem*, 2018, 232(9–11): 1495–1511.
- [112] ZHANG W, YE Y, LIU C, et al. Revealing the effects of defects on ultrafast carrier dynamics of CsPbI₃ nanocrystals in glass[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(25): 15851–15858.
- [113] WANG C, LIN H, ZHANG Z, et al. X-ray excited CsPb(Cl,Br)₃ perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2234–2238.
- [114] ZHANG H, JIN M, LIU X, et al. The preparation and up-conversion properties of full spectrum CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) quantum dot glasses[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(39): 18009–18014.
- [115] WANG Q, TONG Y, YE H, et al. Dual-protective CsPbX₃ perovskite nanocomposites with improved stability for upconverted lasing and backlight displays[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(34): 11548–11555.
- [116] QUAN C, XING X, HUANG S, et al. Nonlinear optical properties of CsPbCl₃Br_{3-x} nanocrystals embedded glass[J]. *Photon Res*, 2021, 9(9): 1767–1774.
- [117] XU Z, CHEN T, ZHANG D, et al. Linear and nonlinear optical characteristics of CsPbBr₃ perovskite quantum dots-doped borosilicate glasses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 729–734.
- [118] LIN J, YANG C, HUANG P, et al. Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals triggered by upconverting Tm: KYb₂F₇ nanoparticles for high-level anti-counterfeiting[J]. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125214.
- [119] KIBRISLI O, EROL E, ERSUNDU M Ç, et al. Robust CsPbBr₃ and CdSe/Dy³⁺:CdSe quantum dot doped glass nanocomposite hybrid coupling as color converter for solid-state lighting applications[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 130542.

- [120] LIN S, LIN H, CHEN G, et al. Stable CsPbBr₃-glass nanocomposite for low-étendue wide-color-gamut laser-driven projection display[J]. *Laser Photon Rev*, 2021, 15(7): 2100044.
- [121] JIANG J, SHAO G, ZHANG Z, et al. Ultrapstability 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.
- [122] YANG C, ZHUANG B, LIN J, et al. Ultrapstable 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.
- [123] CHENG Y, SHEN C, SHEN L, et al. Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped CsPbBr₃ QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(25): 21434–21444.
- [124] BOURZAC K. Quantum dots go on display[J]. *Nature*, 2013, 493(7432): 283.
- [125] GUO L, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Color-adjustable CsPbBr_{3-x}I_x quantum dots glasses for wide color gamut display[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 551: 120432.
- [126] CHEN D, YUAN S, CHEN J, et al. Robust CsPbX₃ (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.
- [127] YUAN R, CHENG Y, LIU S, et al. Multicolour light-emitting diodes based on CsPbX₃ (X=Br, I) quantum dots glasses solid materials[J]. *Mater Lett*, 2018, 229: 290–292.
- [128] DI X, HU Z, JIANG J, et al. Use of long-term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(80): 11068–11071.
- [129] MA W, JIANG T, YANG Z, et al. Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering[J]. *Adv Sci*, 2021: 2003728.
- [130] Project Silica proof of concept stores Warner Bros. ‘Superman’ movie on quartz glass[EB/OL]. [2019–11–04]. <https://news.microsoft.com/innovation-stories/ignite-project-silica-superman/>

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



曹恩豪，昆明理工大学在读博士研究生，现主要从事钙钛矿 CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的研究。



周大成，硕士，高级工程师，2009 年于昆明理工大学获硕士学位，现主要从事特种光学玻璃制备、加工与检测等方面的研究。



邱建备，博士，教授，2004 年于日本神户大学获得博士学位，现主要从事光电功能材料及器件、新型能源材料开发等方面的研究。