

铯铅卤钙钛矿量子点玻璃的稳定性研究进展

牛璐玥^{1,2}, 孙永昊^{1,2}, 王 慈^{1,2}, 任 晶^{1,2}

(1. 哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 纤维集成光学教育部重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 海洋光子材料与器件物理工业与信息化部重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 铯铅卤(CsPbX₃)钙钛矿量子点(PQDs)在光电领域取得了突破性进展,然而其在实际应用中一直受到稳定性差的困扰。将 PQDs 嵌入到结构紧密、性能稳定的惰性无机玻璃基体中,形成“量子点玻璃”复合材料,在保留 PQDs 优异发光性能的同时,不但巧妙地解决 PQDs 稳定性差的“致命”缺点,而且有望进一步挖掘玻璃的优势,如拉制光纤,制备新型光电功能材料,在开发综合性能优异的光电器件方面具有很好的潜力。本文综述了目前 CsPbX₃ PQDs 玻璃的制备方法、析晶和发光机理,重点介绍了量子点玻璃在实际应用中面临的稳定性问题,包括在温度、光照和湿度等环境条件下的稳定性及重要研究进展,并对其未来研究中应重点关注的问题提出了展望。

关键词: 钙钛矿; 铯铅卤; 量子点玻璃; 发光

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2623-11

网络出版时间: 2024-05-07



铯铅卤钙钛矿 (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) 量子点 (PQDs) 具有许多优异的光电特性,如高荧光量子产率 (PLQY)、快衰减时间和高载流子迁移率等,研究者们目前致力于开发其在各个领域的广泛应用,并在发光二极管、闪烁体、太阳能电池等光电子领域取得了前所未有的突破。然而,由于 PQDs 含有的较大表面能及其本身的离子特性,传统合成方法(如热注入法、超声波法等)制备的 PQDs 在暴露于光、氧、湿或高温热处理过程中的耐久性较差,这是阻碍其长期使用的关键问题^[1-3]。当胶体 PQDs 面临以上条件时,它们会迅速降解,导致其光致发光 (PL) 发射性能下降,最终妨碍其在各种应用中的长期耐用性^[1-2, 4-6]。

人们开发了多种方法来提高 PQDs 的长期耐久性,如通过表面配体修饰、介孔结构包封、核壳结构、和组分工程方法等,使得 CsPbX₃ PQDs 的稳定性得到了一定程度的改善^[2, 4, 7-28]。例如,Palazon 等^[13]

报道,将 CsPbX₃ 纳米晶体薄膜暴露在 X 射线下,可以通过诱导涂覆在 PQDs 表面的有机配体的 C=C 键来增强其耐久性。Ravi 等^[14]证明了 CsPbBr₃/ZnS 核/壳纳米结构增强了 PQDs 抗水和光暴露的耐久性。Liu 等^[15]利用非极性溶剂防止聚合物的溶剂效应,合成了介孔硅量子点纳米复合材料,这种方法可以有效地防止阴离子交换效应,提高热稳定性和光稳定性。Zhang 等^[16]研究了表面活性剂和二氧化硅涂层对提高 CsPbBr₃ PQDs 稳定性的协同作用。Ma 等^[17]提出了一种水致纳米复合材料以提高卤化铯量子点光致发光性能的策略。Zhang 等^[18]报道了二氧化硅封装方法可增强 CsPbBr₃ PQDs 对热、光和环境氧/湿度的稳定性。尽管在提高 PQDs 的耐久性方面取得了较多进展,但这些方法形成的 PQDs 表面保护层结构并不致密并且湿化学法制备的二氧化硅也不稳定,这使得 PQDs 对外界环境的长期保护不够充分。

收稿日期: 2023-11-28。 修订日期: 2023-12-30。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52372003, 52201008); 核探测与核电子学国家重点实验室开放课题(SKLPDE-KF-202205); 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD2023E004)。

第一作者: 牛璐玥(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王 慈(1991—), 女, 博士, 讲师。

任 晶(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-28. Revised date: 2023-12-30.

First author: NIU Luyue (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: luyueniu@hrbeu.edu.cn

Correspondent author: WANG Ci (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

REN Jing (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 2520210429@hrbeu.edu.cn; ren.jing@hrbeu.edu.cn

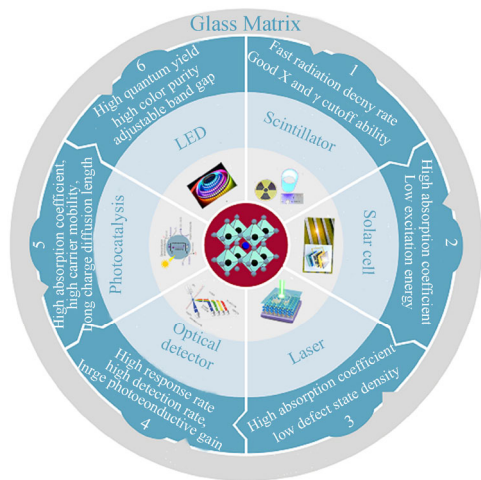


图1 铯铅卤钙钛矿量子点玻璃的光学特性及潜在应用示意图
Fig. 1 Optical properties and application diagram of cesium lead halide perovskite quantum dots glass

无机玻璃被认为是防止量子点降解和提高量子点热稳定性的优良介质^[27–31]。已经有关于在玻璃中生长 II-VI 和 IV-VI 量子点，如 ZnO、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、PbS 和 PbSe 的相关报道。研究发现，玻璃具有化学和物理稳定性，如高机械强度，耐高温和耐化学腐蚀^[32–39]，其致密性可使得量子点不受周围环境的侵蚀，量子点可以在玻璃中均匀分布，不发生团聚，并且嵌入玻璃中量子点的尺寸较易控制。因此，将 PQDs 嵌入到结构致密、性能稳定的惰性玻璃基体中，即制备“钙钛矿量子点玻璃”，可以巧妙的解决钙钛矿量子点稳定性差的“致命”缺点，也保留了 PQDs 材料所具备的优异性能，这为开发综合性能优异的量子点玻璃光电器件提供了一种新思路。相关特性及部分潜在应用如图 1 所示。事实上，量子点玻璃的光学性能源自于量子点本身，纯的钙钛矿量子点的发光特性与其晶体结构和缺陷态密切相关，应尽量减少体积和表面缺陷，抑制非辐射激子重组以增强荧光发射^[40]。所提到的稳定性是玻璃结构带来的，相对于 PQDs，无机玻璃可以在一定程度上提高其对温度和辐照强度的耐受能力，但由于高温烧结的玻璃会导致界面处的过量陷阱，从而导致量子点玻璃的发光效率远低于 PQDs。

1 量子点玻璃的制备方法、析晶机理以及发光机理

1.1 量子点玻璃的制备方法

量子点玻璃的获得主要包括制备前驱体玻璃和在前驱体玻璃中析出 CsPbX_3 PQDs 2 个步骤。前者

通常采用传统的高温熔融淬冷法，后者一般通过后热处理的方式获得。该制备技术最成熟，并且操作简单，可以进行批量处理，且制备的样品量子效率较高。

高温熔融淬冷–热处理方式制备钙钛矿量子点玻璃的过程大致为：将用于形成玻璃所需的基础原料和形成 CsPbX_3 PQDs 所需的化合物完全混合均匀，之后通过对以上配合料进行高温共熔得到玻璃熔体，然后熔体在淬火成型后形成前驱体玻璃，此时构成量子点的离子 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 X^- 没有进行扩散和结合，而是以“分散状态”均匀分布在玻璃熔体中，最后通过对前驱体玻璃进行热处理，实现 CsPbX_3 PQDs 的原位生长。

玻璃中析出 PQDs 还有其他可行方式，如机械力诱导和水诱导析晶。当机械力作用于玻璃时，玻璃网络的化学键被破坏。化学键断裂产生的能量促进了 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 X^- 的离子运动，从而在玻璃表面产生 CsPbX_3 量子点。另一方面，化学键的断裂疏松了玻璃的网络结构。弛豫也有利于上述离子的运动，并促进 PQD 的形成。同时，剪切应力的存在阻止了结晶单元的长距离迁移^[41–43]。当玻璃表面与水接触时，水分子破坏玻璃中的化学键，导致玻璃网络结构解聚。这种解聚降低了结晶活化能，并促进了 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 X^- 的移动，从而在玻璃表面产生 CsPbBr_3 PQDs。水诱导结晶主要取决于玻璃的性质，这要求玻璃中含有大量的离子键或共价键，以便对周围环境更加敏感^[43–44]。然而不同的结晶方法似乎只对某些玻璃有效，且仅在玻璃表面结晶。例如在磷酸盐玻璃表面，通过机械研磨、剪切应力或者浸水方式可以实现 CsPbBr_3 PQDs 的析出，机械力或者水分子破坏 P—O—P 键，导致磷酸盐玻璃网络结构解聚，网络键合的断裂为 CsPbBr_3 PQDs 的成核和生长提供能量。这些仅适用于以上不稳定网络结构的玻璃，如磷酸盐玻璃和氟磷酸盐玻璃等^[45–46]。关于量子点玻璃稳定性，本文仅针对热处理方式制备的高效、稳定的量子点玻璃进行讨论。

1.2 量子点玻璃的析晶机理

CsPbX_3 PQDs 在玻璃中的形成与湿化学合成中从溶液中析出晶体非常相似。水或有机溶剂用于纳米晶体的湿化学合成时，它们不参与最终产物的形成。同样，玻璃中的晶体析出过程也不参与最终产物的形成，玻璃网络结构是作为晶体析出的溶剂介质^[47–49]。 CsPbX_3 晶体中的化学键是离子性质的，因此它们的组成离子(如 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 Br^-)比那些具有高

共价性质的玻璃网络中的离子更具流动性。当温度较低时, 玻璃结构不会发生变化, 部分 Pb 原子以 $[\text{PbO}_4]$ 配位四面体形式存在并由 O 原子束缚, 只有网络间隙中的游离铅原子才有助于 CsPbBr_3 在玻璃中的最终形成。而组成玻璃结构之外的 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 X^- 能量很低, 以离子形式游离在玻璃网络之中, 常温下, 上述离子在动力学上被固定在“冻结”的玻璃相中, 其结合是被禁止的。量子点析出的最佳办法是在结晶温度下进行等温热处理, 因为当在适当的温度下处理玻璃时, 玻璃网络的熵会增加, 刚性的玻璃网络会变得松散, 同时相应的组成离子活性增加, 变得可移动, 可通过下述反应式表示:



形成不稳定的化合物, 随后经过:



形成 CsPbX_3 PQDs 分散在玻璃基质中。玻璃网络结构本身可以看作是一个“微反应器”, 它可以调节钙钛矿离子(Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 X^-)的扩散、迁移和重排。纳米级的原子或结构单元的扩散或重排会引发晶体成核和生长^[50-56]。因此, 有可能通过调整玻璃网络结构的刚度来获得理想的 CsPbX_3 PQDs。

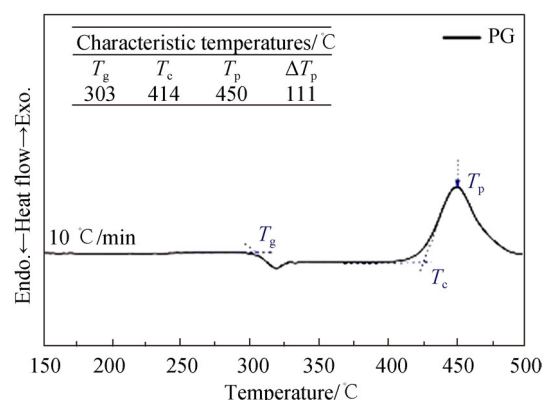
值得注意的是, 可以通过控制热处理的温度和时间, 来控制玻璃中量子点的尺寸和数量, 从而决定析晶效果。一般地, 随热处理温度的升高或者热处理时间的延长, 量子点的尺寸越大。因此只有当沉淀的量子点尺寸在纳米范围内并小于可见光的波长时, 所获得的微晶玻璃才能变得透明(根据 Rayleigh 散射理论, 散射强度是颗粒大小的 4 次方)。高透明度有利于提高微晶玻璃的发光性能, 因此控制

热处理温度至关重要。通常, 热处理温度略高于玻璃化转变温度(T_g)。通过使用差示扫描量热仪(DSC)来检测玻璃的热行为, 可以准确确定适当的热处理温度, 以确保游离离子具有足够的扩散能力。以 Te-W-Li 系统玻璃为例(见图 2a), 确定玻璃的特征温度 $T_g=303$, 调整热处理温度在 T_g 附近($310\sim370\text{ }^\circ\text{C}$), 从而析出 CsPbBr_3 纳米晶^[57]。温度过高可能会发生更严重的结构重排(见图 2b), 以 B-Ca-K-Zn 系统玻璃为例, 从而导致玻璃网络的破坏(即失透)^[58]。

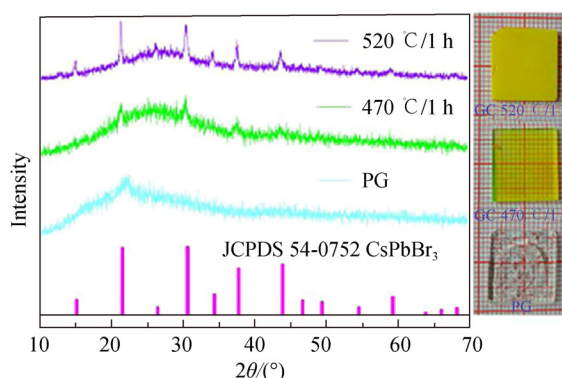
1.3 量子点玻璃的发光机理

1.3.1 光致发光机理 玻璃中 CsPbX_3 PQDs 的光致发光是由电子、空穴及其周围环境的相互作用引起的。图 3a 为 CsPbX_3 PQDs 在玻璃中的能级图和发光机制^[59-60]。当量子点被激发时, 标记为(1)的跃迁是电子直接从价带跃迁到导带。(2)所标记的跃迁是导带上的大多数电子退激回落至价带并发射光子。随着光子的发射, 大部分电子从导带落入价带。剩余的电子落入量子点中可能存在的陷阱能级。当电子落入浅陷阱时, 电子以光子的形式跃迁(3)回价带并发射光子。当电子落入深陷阱时, 大多数电子经历(4)所示的非辐射跃迁。只有极少数电子吸收一定量的能量, 然后发生反向跃迁(5)。跃迁强度(5)较小, 是因为深陷阱中的电子密度较低或对应态的波函数重叠较小。即过程(5)反向转变也是可能的, 但转变概率比过程(3)转变小得多。

1.3.2 闪烁发光机理 闪烁发光是指将入射的高能辐射或粒子转化为紫外线或可见光。 CsPbX_3 PQDs 中的陷阱一般由表面缺陷、晶格、成分波动、空位或外来原子引起(见图 3b)。电离辐射与 CsPbX_3 晶格原子的相互作用主要是通过光电效应(Pb 的 K



(a) DSC spectra of PQDs doped tellurate glass samples^[57]

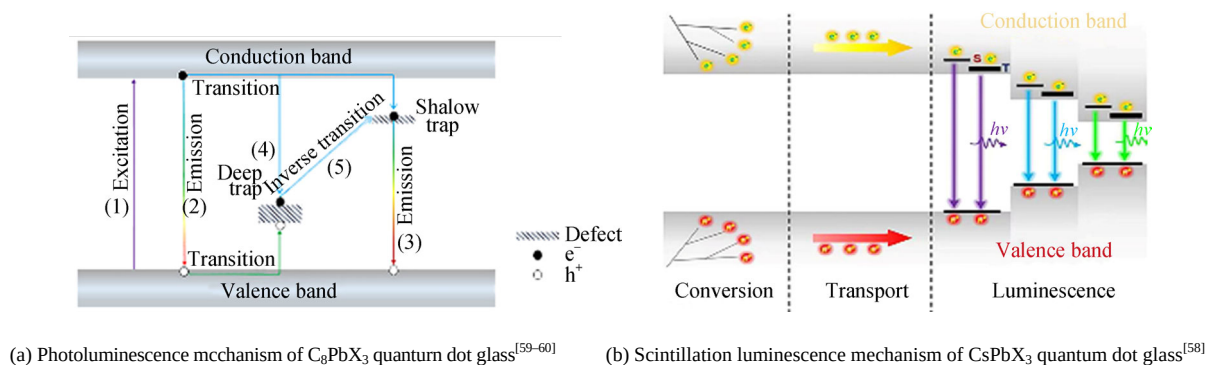


(b) XRD spectra of borate precursor glass and PQDs doped borate glass at different annealing temperatures, along with images of the actual glass samples^[58]

T_g is glass transition temperature. T_c is crystallization temperature. T_p is peak temperature.

图 2 量子点玻璃样品的 (a) DSC 谱^[57]和 (b) XRD 谱以及玻璃实物图片^[58]

Fig. 2 (a) DSC spectra^[57] and (b) XRD spectra along with images of the actual samples^[58] of quantum dots glass

图3 CsPbX_3 量子点玻璃的发光示意图Fig. 3 Schematic illustration of the luminescence in CsPbX_3 quantum dots glass

层或 L 层的束缚电子吸收高能射线光子能量并发生(如发光强度、带宽和发射峰位置)的稳定性。对 CsPbX_3 PQDs 玻璃而言,这一特性不仅仅是影响其光学应用的一个关键因素,更是决定其性能和可靠性的重要考量。了解并优化 CsPbX_3 PQDs 玻璃的光稳定性不仅需涉及材料的基本性质,还需要深入了解其光化学响应和激发动力学,以便更好地满足光电子学领域的要求。

2 量子点玻璃的光稳定性

光稳定性描述了材料在连续光照射下发光特性(如发光强度、带宽和发射峰位置)的稳定性。对 CsPbX_3 PQDs 玻璃而言,这一特性不仅仅是影响其光学应用的一个关键因素,更是决定其性能和可靠性的重要考量。了解并优化 CsPbX_3 PQDs 玻璃的光稳定性不仅需涉及材料的基本性质,还需要深入了解其光化学响应和激发动力学,以便更好地满足光电子学领域的要求。

Pang 等^[61]将含有 CsPbBr_3 QDs 的硼硅酸盐玻璃置于紫外光下 100 h, PL 强度略有下降,但仍保持原始值的 85%。Ye 等^[62–63]研究了 CsPbX_3 PQDs 掺杂的硼硅酸盐玻璃在功率密度为 20 W/cm^2 的 460 nm 激光辐照 30 min 前后和热退火后的光学性能(见图 4 a~图 4c),与未辐照的样品相比,激光辐照后,样品的颜色变深,在 365 nm 紫外光照射下几乎不发光,样品的透过率和荧光强度都降低。其原因为一部分 CsPbX_3 逐渐分解为 CsBr 和 PbBr_2 ,一部分 Pb^{2+} 还原为 Pb^0 。经过热退火后,样品在自然光下和 365 nm 紫外光下,样品颜色恢复,激光诱导的变化消失,同时,荧光强度几乎可完全恢复。即对辐照后的样品进行退火,可修复辐照对这种纳米晶的破坏损伤。Sun 等^[64]研究了 CsPbX_3 PQDs 掺杂的硼硅酸盐玻璃对紫外线照射、热处理或溶剂(乙醇)暴露的稳定性。所有量子点玻璃的 PL 都是稳定的,在紫外线照射 12 h 后,没有观察到 PL 强度的变化。此外,在功率密度为高达 32 W/cm^2 的紫外光

照射下也没有发生 PL 峰的移动。Huang 等^[65]的研究表明, CsPbBr_3 量子点玻璃在去离子水和酒精中浸泡 90 d 后,样品发光未见明显减弱。更有趣的是,对于激光诱导析晶的样品,重复激光照射和热退火进行了 10 次擦除恢复,连续 10 个周期后,其 PL 光谱和峰强度基本保持不变。Erol 等^[66]制备了 Eu、Tm 共掺的 CsPbBr_3 硅硼酸盐量子点玻璃,在强激光激发下(442 nm , 5 W/cm^2),对该玻璃在 10 h 内多次测量 PL 光谱,发现每次测量的 PL 强度值没有实质性变化。Chen 等^[67]研究了嵌入碲酸盐玻璃中的 CsPbBr_3 PQDs 的光稳定性,用紫外灯照射玻璃不同时间,记录了相关的 PL 光谱。由图 4d 可见,由于致密结构玻璃对 CsPbBr_3 PQDs 起到了良好的保护作用,玻璃的荧光强度和半高宽(FWHM)没有明显的变化,具有较好的光稳定性。

在高能射线照射下, CsPbX_3 PQDs 玻璃中也观察到辐射损伤现象,但是其可以在简单的热处理过程后完全恢复。Wang 等^[61]研究了 CsPbX_3 掺杂硼酸盐玻璃在 X 射线辐照下的闪烁发光(见图 4e),随着 X 射线功率的增加,被照射的光斑越来越暗;相应地,在 365 nm 紫外光下,变暗的光斑不发光。Zhang 等^[68]制备了 Lu^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 硼硅酸盐量子点玻璃,高剂量 X 射线照射损伤同样引起了玻璃闪烁性能的下降;但与商用 BGO 和 CsI:Tl 晶体相比, $\text{CsPbBr}_3\text{:Lu}^{3+}$ PQDs 玻璃仍表现出强大的 X 射线耐辐照性,如图 4f 所示。 $\text{CsPbBr}_3\text{:Lu}^{3+}$ 在 X 射线照射长时间辐照下(见图 4f)的辐射发光(RL)强度明显超过 BGO 和 CsI:Tl 晶体。值得一提的是,任晶等^[69]开发的 CsPbBr_3 掺杂碲酸盐量子点玻璃,在持续 10 min X 射线辐照后, X 射线辐射发光未见明显变化(见图 4g);且在 12 W , 50 kV 高功率 X 射线照射后的样品没有看到明显暗化,这与 X 射线照射后变暗的掺杂硼酸盐玻璃形成鲜明对比^[61]。

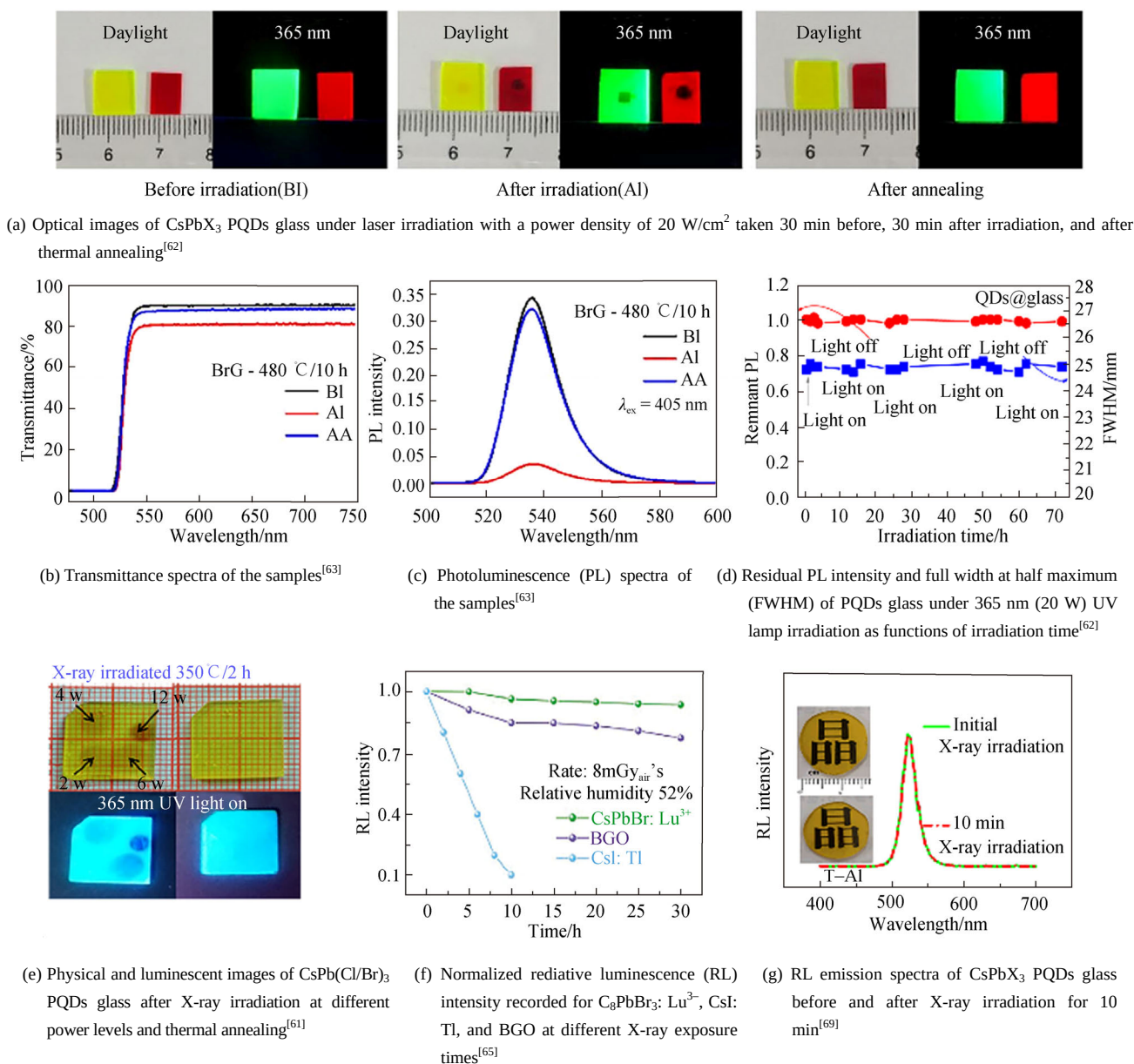


图 4 量子点玻璃的光稳定性测试

Fig. 4 Optical stability of quantum dot glass

总之, 部分量子点玻璃容易在高能射线或者激光辐照后出现光暗化现象, 影响发光效率; 但在玻璃化转变温度下进行简单的热处理即可解决暗化问题, 可能的原因有以下 2 种: 1) PQDs 被破坏, 其结构发生变化, 即 Pb^{2+} 被还原成 Pb^0 , 热处理过程中活性离子扩散重排再次形成 PQDs。2) 玻璃本身存在结构缺陷(色心), 在较高的能量作用下, 少部分的电子或空穴被捕获, 发生跃迁从而吸收特定波长的光, 显现出相应颜色; 热处理时, 缺陷电子获得能量, 不再被陷阱捕获, 颜色褪去。另外, 通过掺杂部分稀土离子, 或将量子点嵌入到高密度的硝酸盐基质, 可有效提高量子点玻璃的光稳定性。其因为高密度的离子或者玻璃基质导致更致密的玻

璃结构, 提升了对高能射线和高功率光源的吸收截止能力, 减少对玻璃结构的损伤(光暗化)。

3 量子点玻璃的水稳定性

材料的耐水性通常指的是材料在浸入水中或置于潮湿环境中时发光强度的稳定性。对于 CsPbX₃ PQDs 玻璃而言, 耐水性直接影响相关光电器件在不同湿度环境中的性能。例如, 低耐水性可能导致白光 LED(WLED)的发光效率(LE)下降, 彩色显示设备的显示颜色变化, 以及激光器的激光效率减少。特别是在 CsPbX₃ PQDs 的光催化应用中, 考虑到光催化剂通常用于水环境中, 耐水性对于确保光催化效率和可重复使用性至关重要。

为了评估含 CsPbBr_3 PQDs 的硅酸盐玻璃的耐水性, Chen 等^[67]将其在水溶液中浸泡了不同的时间(长达 45 d), 并检测相应的 PL 光谱。研究发现, 样品的 PL 强度随浸泡时间略有下降, 但 120 h 后仍保持 90% 的初始发射强度, 45 d 后仍保持约 60% 的 PL 强度。如图 5a 所示, 实物图也显示水溶液中的 CsPbBr_3 PQDs 玻璃在 45 d 内保持了其亮绿色发光。Pang 等^[64]在硼硅酸盐玻璃中析出 CsPbBr_3 PQDs, 在水中浸泡 48 h 后仍能保持约 87% 的初始发射强度, 22 d 后仍能保持 60% 的初始发射强度。随后, Pang 等^[70]通过引入 SiO_2 取代 GeO_2 , 部分 $[\text{SiO}_4]$ 四面体取代 $[\text{GeO}_4]$ 四面体, 来控制玻璃网络结构刚性, 使玻璃网结构致密。30 d 的浸水实验研究表明, 硅硼酸盐量子点玻璃样品的耐水性明显高于锗硼酸盐玻璃, PL 强度仍然保持初始值的 85%。Ye 等^[66]制备的硼硅酸盐量子点玻璃在水中保持一周时间, 发

光积分强度下降不足 3%。Chen 等^[71]通过将制备的蓝色、绿色和红色硅酸盐基量子点玻璃样品直接浸泡在水溶液中不同时间, 考察了它们的长期稳定性。发光光谱显示, 在水中浸泡 30 d 后, 发光强度没有显著变化, 并可以保持在初始强度的 90% 以上(见图 5b)。通过监测激子重组获取的时间分辨光谱表明, 它们的衰变动力学不受水中储存时间延长的显著影响(见图 5c)。Erol 等^[66]制备了 Eu/Tm 共掺的 CsPbBr_3 硼硅酸盐量子点玻璃, 在水中储存 45 d 后, 样品的 PLQY 也没有明显下降。而对于胶体 CsPbBr_3 PQDs, 在水中浸泡 2 h 后, 发射强度仅约为初始强度的 5%(见图 5b, 插图)^[61]。以上结果均可以证明, 玻璃基质可以有效地保护 CsPbBr_3 PQDs 免受外部环境的影响, 并大大提高其耐水性。通过对比还发现, 相比于锗酸盐和硅酸盐玻璃, 硅酸盐玻璃具有更优异的耐水性。

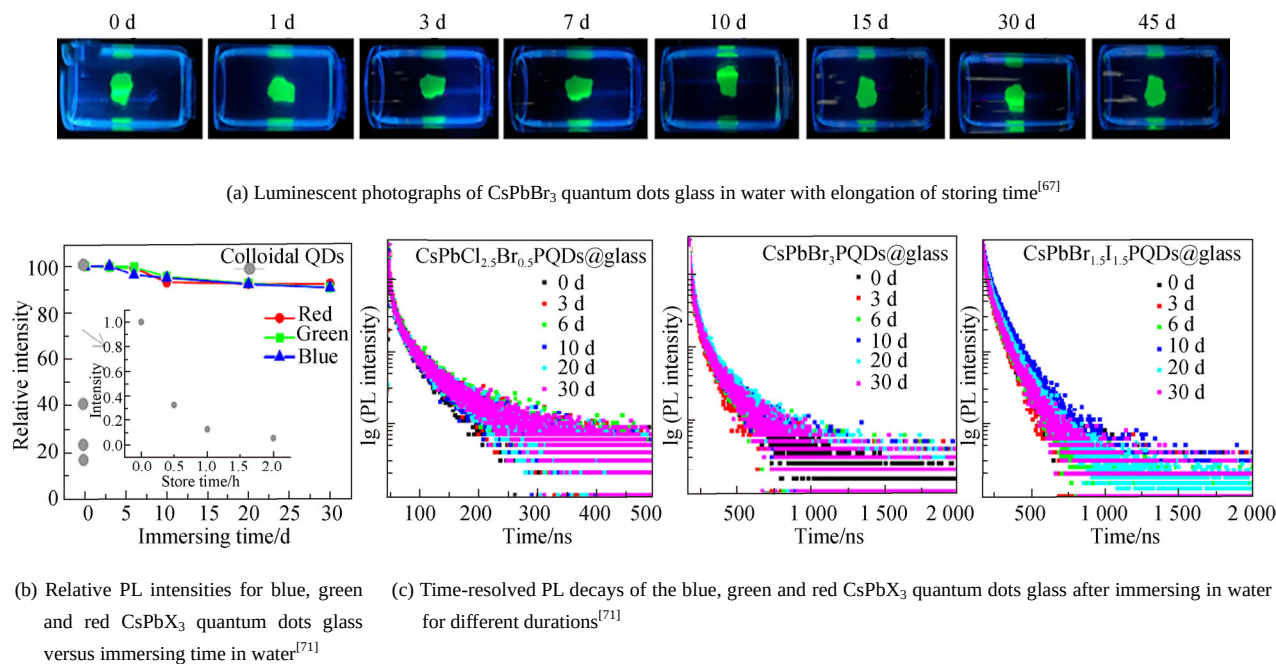


图 5 量子点玻璃的水稳定性
Fig. 5 Water stability of quantum dot glass

4 量子点玻璃的热稳定性

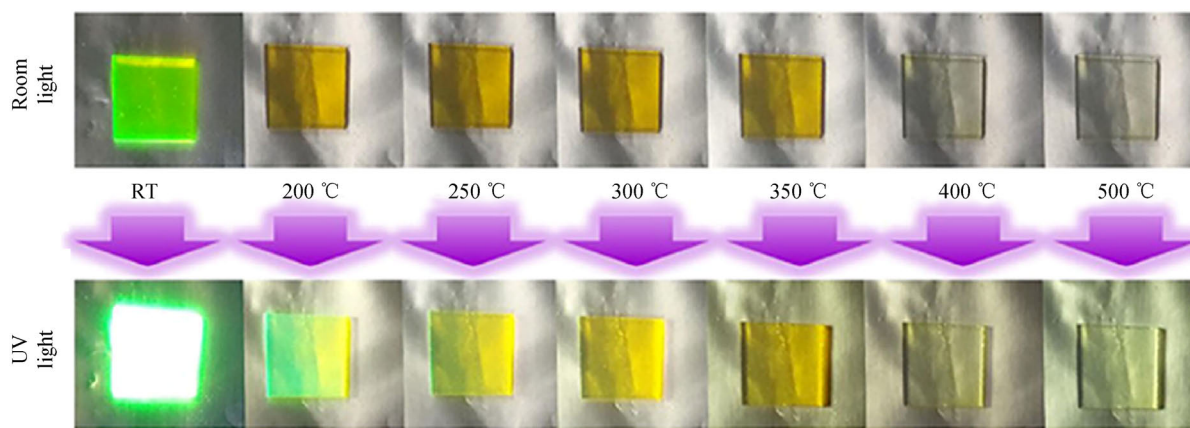
材料的热稳定性指的是在不同温度下光学性能的稳定性, 或者通过多次加热/冷却循环实现光学性能的可重复性。近年来, 光学测温仪器引起了广泛关注, 而实际应用时对其灵敏度的要求不断提高, 这推动了人们对具有更高灵敏度和精度的新型非接触光学测温材料的研究和开发。钙钛矿量子点玻璃具备卓越的温度依赖光学特性, 而热稳定性对其光学测温领域应用尤为关键。此外, 当面向高亮度 LED

照明显示应用时, 也要求钙钛矿量子点玻璃在器件温度升高时仍具备发光稳定性。

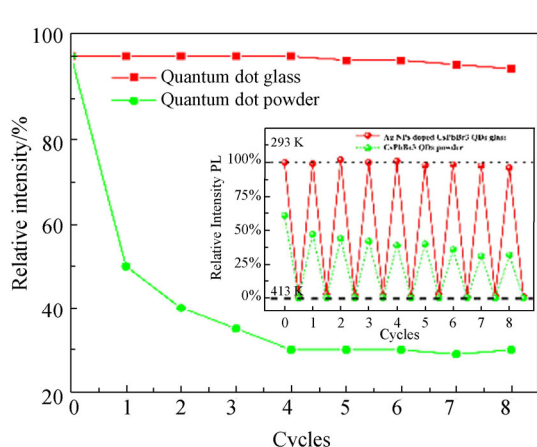
Yang 等^[72]采用在硼硅酸盐玻璃中原位生长 Tb^{3+} 掺杂的 CsPbI_3 PQDs 的方法, 以作为温度传感器, 表现出相对稳定性和高效的荧光输出。该传感器具有较高的绝对温度灵敏度和相对温度灵敏度(分别为 0.039 8 K 和 7.12%/K), 并且随着温度的升高, 可见光由橘红色变为黄绿色。Zhang 等^[73]制备了 Ag 离子掺杂的 CsPbBr_3 硼硅酸盐量子点玻璃, 具有相对于 CsPbBr_3 PQDs 粉末更优异的热稳定性

(见图 6b)。在经过 8 次循环后, 玻璃样品的发光强度在 293 K 下仍保持 97% 以上, 而 PQDs 粉末样品的 PL 强度严重减弱(见图 6b, 插图)。Erol 等^[66]制备了 Eu/Tm 共掺的 CsPbBr₃ 硅硼酸盐量子点玻璃, 热循环实验进一步证明了量子点玻璃的发射特性是高度可逆的, 所选样品经过 8 次加热-冷却循环后的

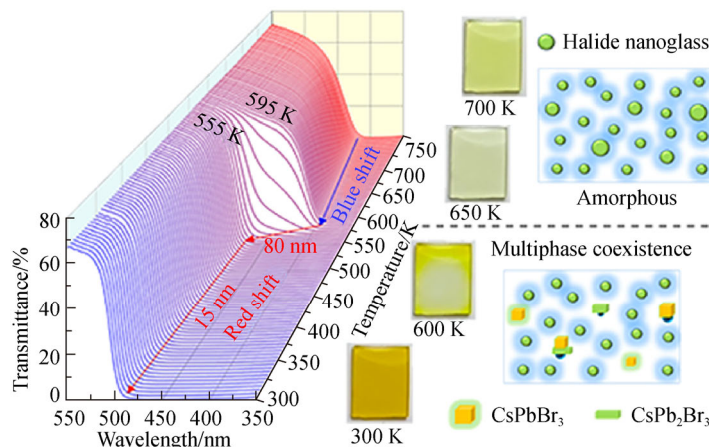
强度保持不变。类似地, Niu 等^[74]制备的 Gd 掺杂 CsPbBr₃ 硅酸盐量子点玻璃在 X 射线辐照下, 量子点玻璃样品在经过 6 次加热和冷却后, 闪烁发光强度可完全恢复。这也与胶体 CsPbBr₃ PQDs 形成对比, 后者由于高温下配体在量子点界面上的脱附而表现出较差的热稳定性。



(a) Photographs of quantum dots glass reheated at various temperatures recorded under normal room light and 365 nm UV light illumination^[76]



(b) Thermal cycling measurements of Ag-doped CsPbBr₃ quantum dots glass and CsPbBr₃ QD powder in ambient air^[73]



(c) *In situ* transmission spectra and Photographs of quantum dots glass in cooling processes from 300 K to 795 K^[75]

图 6 量子点玻璃的热稳定性。

Fig. 6 Thermal stability of quantum dot glass

Zheng 等^[75]和 Ye 等^[76]先后深入研究了硅酸盐量子点玻璃经历加热冷却循环恢复发光的机理。在低温范围内, 由于玻璃中沉淀的 CsPbBr₃ PQDs 的固有吸收, 玻璃呈现黄色/绿色。由图 6a 可见, 量子点玻璃高效的绿色发光掩盖了本征吸收的黄色。随着加热温度的升高, CsPbX₃ PQDs 嵌入玻璃的 PLQY 降低, CsPbBr₃ 本征吸收的颜色占主导, 导致在高温下呈现黄色。随着继续加热, CsPbBr₃ PQDs 在高温范围内可能消失, 或者 CsPbBr₃ PQDs 尺寸减小, 带隙能增大, 使玻璃几乎呈无色状态(见图 6a 和图 6c)。上述由于升温导致钙钛矿玻璃褪色现

象值得进一步研究, 这对于理解钙钛矿量子点在玻璃中析晶机理和辐照损伤机理具有积极的意义。

5 总结与展望

CsPbX₃ PQDs 因其优越的光电性能成为发光领域的研究热点之一, 但稳定性差的问题也引起了研究者的广泛关注。玻璃基质包覆是提高钙钛矿量子点的有效途径。

本文阐述了采用高温熔融淬冷-热处理方法制备 PQDs 量子点玻璃的步骤、析晶及发光机理, 并对量子点玻璃的稳定性研究进行了总结。由于嵌入

玻璃中的 CsPbX_3 PQDs 被玻璃网络隔离, 可以免受外界环境的影响, 其具有更好的光稳定性、热稳定性以及耐水性, 同时量子点玻璃保持了 CsPbX_3 PQDs 优异的光学性能。研究表明, 提高玻璃的网络结构刚性, 如用 SiO_4 四面体结构取代 GeO_4 四面体, 有助增强量子点玻璃的耐水性; 此外, 采用密度较大的碲酸盐玻璃包覆量子点, 或者掺杂高原子序数的稀土离子, 如 Lu^{3+} , 有助于提高材料的耐辐照性能。然而, 目前对于高能激光和射线辐照下钙钛矿量子点玻璃的损伤机理、热擦除机理以及高温下量子点玻璃的褪色机理的理解还不够深入, 迫切需要开展更直接的实验和理论研究工作。

随着对量子点玻璃合成工艺的深入研究, 通过设计合理的玻璃组分, 调控 CsPbX_3 PQDs 的析出效果, 实现光学性能的全面优化, 为改善量子点玻璃的现状提供新思路, 有望在更多光学领域发挥重要作用。

参考文献:

- [1] LI X M, WU Y, ZHANG S L, et al. CsPbX_3 quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(15): 2435–2445.
- [2] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, et al. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(45): 10088–10094.
- [3] EPERON G E, HABISREUTINGER S N, LEIJTENS T, et al. The importance of moisture in hybrid lead halide perovskite thin film fabrication[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9380–9393.
- [4] WANG H C, BAO Z, TSAI H Y, et al. Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes[J]. *Small*, 2018, 14(1): 1702433.
- [5] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, et al. Morphology evolution and degradation of CsPbBr_3 nanocrystals under blue light-emitting diode illumination[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7249–7258.
- [6] YANG D D, LI X M, ZENG H B. Surface chemistry of all inorganic halide perovskite nanocrystals: Passivation mechanism and stability[J]. *Adv Mater Int*, 2018, 5(8): 1701662.
- [7] HUANG H, CHEN B K, WANG Z G, et al. Water resistant CsPbX_3 nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light-emitting devices[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(9): 5699–5703.
- [8] LUO B B, PU Y C, LINDLEY S A, et al. Organolead halide perovskite nanocrystals: Branched capping ligands control crystal size and stability[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(31): 8864–8868.
- [9] YAO J S, GE J, HAN B N, et al. Ce^{3+} -doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr_3 nanocrystals based light-emitting diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(10): 3626–3634.
- [10] ZHANG H H, WANG X, LIAO Q, et al. Embedding perovskite nanocrystals into a polymer matrix for tunable luminescence probes in cell imaging[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(7): 1604382.
- [11] HUANG S Q, LI Z C, KONG L, et al. Enhancing the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots by embedding in silica spheres derived from tetramethyl orthosilicate in “waterless” toluene[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(18): 5749–5752.
- [12] DIRIN D N, PROTESESCU L, TRUMMER D, et al. Harnessing defect-tolerance at the nanoscale: Highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals in mesoporous silica matrixes[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5866–5874.
- [13] PALAZON F, AKKERMAN Q A, PRATO M, et al. X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: From patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1224–1230.
- [14] RAVI V K, SAIKIA S, YADAV S, et al. $\text{CsPbBr}_3/\text{ZnS}$ core/shell type nanocrystals for enhancing luminescence lifetime and water stability[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(6): 1794–1796.
- [15] WANG H C, LIN S Y, TANG A C, et al. Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(28): 7924–7929.
- [16] ZHANG F, SHI Z F, LI S, et al. Synergetic effect of the surfactant and silica coating on the enhanced emission and stability of perovskite quantum dots for anticounterfeiting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(31): 28013–28022.
- [17] MA Z Z, SHI Z F, WANG L T, et al. Water-induced fluorescence enhancement of lead-free cesium bismuth halide quantum dots by 130% for stable white light-emitting devices[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3637–3645.
- [18] ZHANG F, SHI Z F, MA Z Z, et al. Silica coating enhances the stability of inorganic perovskite nanocrystals for efficient and stable down-conversion in white light-emitting devices[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20131–20139.
- [19] LI X M, WANG Y, SUN H D, et al. Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(36): 1701185.
- [20] VELDHUIS S A, NG Y F, AHMAD R, et al. Crown ethers enable room-temperature synthesis of CsPbBr_3 quantum dots for light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(3): 526–531.
- [21] KRIEG F, OCHSENBEIN S T, YAKUNIN S, et al. Colloidal CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals 2.0: Zwitterionic capping ligands for improved durability and stability[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(3): 641–646.
- [22] GUARNERA S, ABATE A, ZHANG W, et al. Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous Al_2O_3 buffer layer[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6(3): 432–437.
- [23] XU K Y, LIN C C, XIE X B, et al. Efficient and stable luminescence from Mn^{2+} in core and core-isocrystalline shell CsPbCl_3 perovskite nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(10): 4265–4272.
- [24] QIAO B, SONG P J, CAO J Y, et al. Water-resistant, monodispersed and stably luminescent $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ core-shell-like structure lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(44): 445602.
- [25] LI Z J, HOFMAN E, LI J, et al. Photoelectrochemically active and environmentally stable $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ core/shell nanocrystals[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(1): 1704288.
- [26] AKKERMAN Q A, MEGGIOLARO D, DANG Z Y, et al. Fluorescent alloy $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_3$ perovskite nanocrystals with high structural and optical stability[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(9): 2183–2186.

- [27] ZHENG F, YANG B B, CAO P Y, 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.
- [28] YANG Q H, ZHAO L, YU H, et al. UV-shielding device of high-stability glass embedded with *in situ* growth of ZnO quantum dots[J]. J Alloys Compd, 2019, 784: 535–540.
- [29] DANTAS N O, DE LIMA FERNANDES G, BAFFA O, et al. Cd_{1-x}Mn_xTe ultrasmall quantum dots growth in a silicate glass matrix by the fusion method[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(13): 132410.
- [30] FAN S H, WU G B, ZHANG H, et al. Formation and selective micron-regional control of PbS quantum dots in glasses using femtosecond laser pulsation[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(26): 6725–6736.
- [31] JANBANDHU S Y, MUNISHWAR S R, GEDAM R S. Synthesis, characterization and photocatalytic degradation efficiency of CdS quantum dots embedded in sodium borosilicate glasses[J]. Appl Surf Sci, 2018, 449: 221–227.
- [32] HAN K, YOON S, CHUNG W J. CdS and CdSe quantum dot-embedded silicate glasses for LED color converter[J]. Int J Appl Glass Sci, 2015, 6(2): 103–108.
- [33] TANG J, KEMP K W, HOOGLAND S, et al. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation[J]. Nat Mater, 2011, 10(10): 765–771.
- [34] WUNDKE K, PÖTTING S, AUXIER J, et al. PbS quantum-dot-doped glasses for ultrashort-pulse generation[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(1): 10–12.
- [35] STAVRINADIS A, BEAL R, SMITH J M, et al. Direct formation of PbS nanorods in a conjugated polymer[J]. Adv Mater, 2008, 20(16): 3105–3109.
- [36] WATT A, EICHMANN T, RUBINSZTEIN-DUNLOP H, et al. Carrier transport in PbS nanocrystal conducting polymer composites[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(25): 253109.
- [37] LIN W J, FRITZ K, GUERIN G, et al. Highly luminescent lead sulfide nanocrystals in organic solvents and water through ligand exchange with poly(acrylic acid)[J]. Langmuir, 2008, 24(15): 8215–8219.
- [38] MARTUCCI A, FICK J, LEBLANC S É, et al. Optical properties of PbS quantum dot doped sol-gel films[J]. J Non Cryst Solids, 2004, 345–346: 639–642.
- [39] WANG S H, YANG S H. Preparation and characterization of oriented PbS crystalline nanorods in polymer films[J]. Langmuir, 2000, 16(2): 389–397.
- [40] LI X M, HUANG W G, KRAJNC A, et al. Interfacial alloying between lead halide perovskite crystals and hybrid glasses[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 7612.
- [41] XIANG X Q, LIN H, LI R F, et al. Stress-induced CsPbBr₃ nanocrystallization on glass surface: Unexpected mechanoluminescence and applications[J]. Nano Res, 2019, 12(5): 1049–1054.
- [42] ZHANG L Q, LIN H, WANG C Y, et al. A solid-state colorimetric fluorescence Pb²⁺-sensing scheme: Mechanically-driven CsPbBr₃ nanocrystallization in glass[J]. Nanoscale, 2020, 12(16): 8801–8808.
- [43] LI P P, XIE W Q, 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.
- [44] WANG Y J, ZHANG R L, YUE Y, et al. Room temperature synthesis of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots by water-induced surface crystallization of glass[J]. J Alloys Compd, 2020, 818: 152872.
- [45] LIU H C, MA J H, GONG J H, et al. The structure and properties of SnF₂-SnO-P₂O₅ glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2015, 419: 92–96.
- [46] EHRT D. Effect of OH⁻ content on thermal and chemical properties of SnOP₂O₅ glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2008, 354(2–9): 546–552.
- [47] GUO Q B, LIU X F, ZHOU S F. Suppression of lanthanide clustering in glass by network topological constraints[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 2976–2979.
- [48] ZHOU S F, QIU J R. Topological engineering of doped photonic glasses[J]. MRS Bull, 2017, 42(1): 34–38.
- [49] 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.
- [50] ZHANG R, LIN H, YU Y L, et al. A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass[J]. Laser Photonics Rev, 2014, 8(1): 158–164.
- [51] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, et al. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites[J]. Nature, 2013, 500(7462): 323–326.
- [52] ZHOU S F, ZHENG B B, SHIMOTSUMA Y, et al. Heterogeneous-surface-mediated crystallization control[J]. NPG Asia Mater, 2016, 8(3): e245.
- [53] XU X H, ZHANG W F, YANG D C, et al. Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion Ba₂LaF₇ nanocrystals in glass-ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(36): 8045–8050.
- [54] YANES A C, SANTANA-ALONSO A, MÉNDEZ-RAMOS J, et al. Novel sol-gel nano-glass-ceramics comprising Ln³⁺-doped YF₃ nanocrystals: Structure and high efficient UV up-conversion[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(16): 3136–3142.
- [55] CALVEZ L, MA H L, LUCAS J, et al. Selenium-based glasses and glass ceramics transmitting light from the visible to the far-IR[J]. Adv Mater, 2007, 19(1): 129–132.
- [56] ZHOU S F, JIANG N, MIURA K, et al. Simultaneous tailoring of phase evolution and dopant distribution in the glassy phase for controllable luminescence[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(50): 17945–17952.
- [57] EROL E, KİBRİSLİ O, ÇELİKBİLEK ERSUNDU M, et al. Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites[J]. Chem Eng J, 2020, 401: 126053.
- [58] WANG C Y, LIN H, ZHANG Z J, 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.
- [59] ESPIAU DE LAMAESTRE R, 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.
- [60] XUE J P, WANG X F, JEONG J H, et al. Fabrication, photoluminescence and applications of quantum dots embedded glass ceramics[J]. Chem Eng J, 2020, 383: 123082.
- [61] PANG X L, ZHANG H R, XIE L Q, 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] LI P Z, HU C B, ZHOU L, et al. Novel synthesis and optical characterization of CsPb₂Br₅ quantum dots in borosilicate glasses[J]. Mater Lett, 2017, 209: 483–485.
- [63] 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.
- [64] SUN K, TAN D, FANG X, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass[J]. *Science*, 2022, 375, 307–310.
- [65] 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, 82–88.
- [66] EROL E, KİBRİSLİ O, ÇELİKBİLEK ERSUNDU M, et al. Color tunable emission from Eu^{3+} and Tm^{3+} Co-doped CsPbBr_3 quantum dot glass nanocomposites[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(3): 1486–1495.
- [67] YUAN S, CHEN D Q, LI X Y, et al. *In situ* crystallization synthesis of 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.
- [68] ZHANG H, YANG Z, ZHOU M, et al. Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(40): e2102529.
- [69] NIU L Y, WANG S K, SUI Z X, et al. Highly stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-doped tellurite glass nanocomposite scintillator[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(14): 3448–3451.
- [70] PANG X L, SI S C, XIE L Q, et al. Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr_3 perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(48): 17374–17382.
- [71] CHEN D Q, LIU Y, YANG C B, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37): 17216–17221.
- [72] WEI K, LI P P, DUAN Y M, et al. Temperature-dependent color-tunable luminescence in CsPbBr_3 : Dy^{3+} glass ceramic[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 570: 121022.
- [73] ZHANG K, ZHOU D C, QIU J B, et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence and stability of CsPbBr_3 perovskite quantum dots in borosilicate glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(4): 2463–2470.
- [74] NIU L Y, WANG L, LI W C, et al. Enhanced luminescence and high stability in Gd^{3+} -doped CsPbBr_3 perovskite quantum dots glasses for X-ray detection[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 1303–1308.
- [75] ZHENG R L, UEDA J, SHINOZAKI K, et al. *In situ* growth mechanism of CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) quantum dots in an amorphous oxide matrix[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(4): 1599–1610.
- [76] YE Y, LI K, ZHANG W C, et al. Precipitation of cesium lead halide perovskite nanocrystals in glasses based on liquid phase separation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(10): 6105–6115.

Research Progress on Stability of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots Glass

NIU Luyue^{1,2}, SUN Yonghao^{1,2}, WANG Ci^{1,2}, REN Jing^{1,2}

(1. Key Laboratory of In-Fiber Integrated Optics of Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Key Laboratory of Photonic Materials and Devices Physics for Oceanic Applications, Ministry of Industry and Information Technology of China, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Extended Abstract

Cesium lead halide perovskite quantum dots (CsPbX_3) have emerged as pivotal materials in the realm of optoelectronics, owing to their exceptional properties. However, traditional synthesis methods often yield quantum dots (QDs) with poor durability, rendering them susceptible to degradation under various environmental impact such as light, oxygen, humidity, and high temperatures. This inherent instability hampers their long-term viability across diverse applications.

1) Stability Challenges and Solutions When exposed to adverse conditions, colloidal CsPbX_3 QDs swiftly deteriorate, leading to a decline in their photoluminescence (PL) emission performance. To mitigate this issue, diverse strategies have been devised, focusing on enhancing the long-term durability of QDs. Such as surface ligand modification, mesoporous structure encapsulation, core-shell structures, and composition engineering:

Despite these advancements, challenges persist, particularly regarding the efficacy of surface protective layers. Existing methods often yield structures with insufficient density, leading to compromised long-term protection. Additionally, the stability of silicon dioxide, commonly utilized in wet chemical methods, remains a concern. The protective layer structure formed by these methods on the surface of PQDs is not dense, and the silicon dioxide prepared by wet chemical methods is also unstable, making the long-term protection of PQDs insufficient against external environmental factors.

2) Quantum Dots Glass: A Solution for Long-Term Stability Inorganic glass is considered an excellent medium to prevent QDs degradation and improve their thermal stability. For example, there have been reports on the growth of II-VI and IV-VI QDs in glass, such as ZnO , ZnS , ZnSe , CdS , CdSe , PbS , and PbSe . Studies have found that glass has chemical and physical stability, as well as high mechanical strength, high temperature resistance, and chemical corrosion resistance. Glasses can prevent QDs from being eroded by the surrounding environment, allowing QDs to be evenly distributed in the glass matrix without aggregation, and the size of QDs embedded in glass is easy to control. Hence, a novel approach to address the stability issues of CsPbX_3 QDs involves embedding them within a structurally dense and performance-stable inert glass matrix, creating what is known as “quantum dots glass.” This innovative composite material effectively circumvents the drawbacks associated with poor stability in standalone QDs while preserving their exceptional performance characteristics.

3) Expanding Horizons with Quantum Dots Glass Quantum dots glass not only offers enhanced stability but unlocks new possibilities in optoelectronic applications as well. Beyond addressing stability concerns, quantum dots glass holds promise for diverse applications, including:

Optical Fiber Fabrication: Leveraging the properties of quantum dots glass opens avenues for the fabrication of high-performance optical fibers, facilitating advancements in telecommunications and photonics.

Optoelectronic Functional Materials: By integrating quantum dots glass into optoelectronic devices, novel functionalities and performance enhancements can be achieved, paving the way for next-generation technologies.

Summary and prospects In this paper, we delve into the preparation methods, crystallization, and emission mechanisms of cesium lead halide quantum dots glass. Emphasis is placed on the stability challenges encountered in practical applications, including temperature variations, light exposure, and humidity. Significant strides in addressing these challenges are highlighted, offering insights into potential avenues for future research endeavors.

At the same time, quantum dots glass retains the excellent optical performance of CsPbX_3 PQDs. Studies have shown that enhancing the rigidity of the glass network structure, such as replacing GeO_4 tetrahedra with SiO_4 tetrahedra, helps enhancing the water resistance of quantum dots glass. Additionally, using tellurite-based glasses with a higher density to encapsulate QDs or doping with high atomic number rare earth ions, such as Gd^{3+} and Lu^{3+} , contributes to improve the material's radiation resistance. However, the understanding of the damage mechanism of PQDs glass under high energy beam irradiation, the thermal erasure mechanism, and the PL quenching mechanism of quantum dots glass at high temperatures is not deep enough at present. There is an urgent need for more direct experimental and theoretical research.

The development of quantum dots glass represents a significant leap forward in enhancing the long-term stability of CsPbX_3 QDs. With the in-depth study of the synthesis process of quantum dots glass, by designing rational glass compositions and regulating the precipitation process of CsPbX_3 PQDs, comprehensive optimization of optical performance can be achieved. By harnessing the unique properties of both QDs and glass matrices, this composite material not only overcomes stability limitations but also opens new frontiers in optoelectronics. It provides new perspectives for improving the current state of quantum dots glass and is expected to play a crucial role in various optical fields. Moving forward, continued research and innovation in this field hold immense potential for revolutionizing optoelectronic device design and functionality.

Keywords perovskite; cesium lead halide; quantum dots glass; luminous