

Ca/Mg 互换对 CsPbBr₃ 量子点玻璃发光性能的调控

范艳虹, 卢贞彤, 雷炳富, 张学杰

(华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘 要: 玻璃网络结构特性(如刚性、间隙等)对量子点玻璃析晶行为具有重要影响。利用玻璃原位析晶制备了一系列 CsPbBr₃ 量子点玻璃, 研究了玻璃组成中 Ca/Mg 互换对 CsPbBr₃ 量子点尺寸及发光性能的调控作用。结果表明: 随着 Ca/Mg 比的升高, 在相同热处理条件下, 量子点尺寸逐渐减小, 发光量子效率呈现先增大后减小的趋势; 最佳 CsPbBr₃ 量子点玻璃样品在 455 nm 激发下, 内、外量子效率高达 45.2% 及 36.0%, 吸收率为 79.6%。得益于该量子点玻璃优异的发光性能、析晶均匀且具有较高的透过性, 探究了其在滤光片领域中的潜在应用。

关键词: 钙钛矿量子点; 微晶玻璃; 发光性能; 碱土金属

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2486-09

网络出版时间: 2024-04-25



CsPbBr₃ 钙钛矿量子点因其具有量子效率高(90%以上)、半峰宽窄(15~20 nm)的优异发光特性迅速成为发光材料领域的研究热点^[1-3]。然而, 由于其固有的离子特性及较低的形成能, 致使其在长期接触水氧和暴露在光照环境下会发生不可逆的劣化^[4]。通过玻璃原位析晶制备 CsPbBr₃ 量子点玻璃复合材料被认为是改善其稳定性的有效策略之一^[5-7]。目前, 中国内外研究者主要采用传统高温熔融及后续热处理的方法制备 CsPbBr₃ 量子点玻璃, 并对玻璃稳定性和发光性能进行了深入研究。例如, Chen 等^[8]将 F⁻ 引入硼硅酸盐玻璃基质中以破坏紧密的玻璃网络结构, 促进了 CsPbBr₃ 的成核与生长。Zhang 等^[9]研究通过调节 B₂O₃/SiO₂ 的比例来改变玻璃的拓扑结构类型进而探究其对 CsPbBr₃ 量子点尺寸及分布的影响, 并观察到高度聚集的玻璃拓扑结构更有利于量子点的生长, 从而实现 CsPbBr₃ 量子点发光性能的调控。

玻璃网络结构特性(刚性、间隙等)对 CsPbBr₃ 钙钛矿组成离子的扩散、迁移、重组等起着重要作用, 并最终影响玻璃中量子点的生成^[10-12]。碱土金

属作为玻璃网络外体, 对玻璃的网络结构有多重的影响。Si 等在硼硅酸盐玻璃中引入不同碱土金属调节网络结构, 通过探究碱土金属对相分离、成核和生长过程的不同影响, 为 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的析晶行为提供了参考^[13]。Yang 等^[14]通过调控玻璃基质中碱土金属 MgO 的含量, 证明 MgO 的加入在一定程度上可以破坏玻璃的网络结构, 促进 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的析晶, 从而增强了其光学性质和稳定性。Chen 等^[15]通过在磷硅酸盐玻璃基质中增加 CaO 的含量提供更多的游离氧, 使得玻璃网络结构变得疏松, 有效提高了 Cs⁺、Pb²⁺、Br⁻ 的迁移率, 促进量子点的析出, 此外, 还能通过调变 CaO 的比例进一步调控玻璃基质中 CsPbBr₃/CsPbBr₃ 析出的比例, 成功实现两相之间的转变。

本工作以硼硅酸盐为玻璃基质, 通过改变 CaO/MgO 摩尔组成比, 探究其对玻璃网络结构的影响, 进而研究其对 CsPbBr₃ 析晶行为及发光性能的调控作用。此外, 得益于 CsPbBr₃ 量子点玻璃兼具 CsPbBr₃ 量子点及玻璃块体的双重优势, 探究其在滤光片领域中的潜在应用。

收稿日期: 2023-11-29。 修订日期: 2023-12-29。

基金项目: 国家自然科学基金(52372147, 51802101)。

第一作者: 范艳虹(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张学杰(1987—), 男, 博士, 副教授;

雷炳富(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-29. Revised date: 2023-12-29.

First author: FAN Yanhong (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 202310192616@mail.scut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Xuejie (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

LEI Bingfu (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangxuejie@scau.edu.cn; tleibf@scau.edu.cn

1 实验

1.1 样品制备

采用传统熔融淬火-热处理法制备一系列 CsPbBr₃ 量子点玻璃, 玻璃的摩尔组分比例如表 1 所示。调节 CaO 和 MgO 的比例, 样品玻璃命名为 CAx(x 表示 CaO 含量)。按照各玻璃化学计量比组成称取原料, 在研钵中充分研磨 30 min 至均匀。将混合粉末转移至刚玉坩埚中, 放入 1 200 °C 的高温马弗炉, 熔融 10 min。随后, 将熔体倾倒在已预热的石墨模具中并退火 3 h, 以释放热应力, 冷却至室温后得到透明的前驱体玻璃, 记为 PG。将前驱体玻璃样品在不同温度下(450~510 °C)热处理 10 h, 即可获得 CsPbBr₃ 量子点玻璃。最后, 将制得的 CsPbBr₃ 量子点玻璃进行切割、抛光或研磨成粉末, 以便后续进一步表征及使用。

表 1 不同 Ca/Mg 摩尔组成比的 CsPbBr₃ 量子点玻璃组分
Table 1 Compositions of CsPbBr₃ quantum dots glasses with different mole ratios of CaO to MgO

Sample No.	Chemical composition (Molar fraction)
CA0	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-5MgO-0CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr
CA1	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-4MgO-1CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr
CA2	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-3MgO-2CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr
CA3	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-2MgO-3CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr
CA4	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-1MgO-4CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr
CA5	41B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -10ZnO-0MgO-5CaO-8Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -10NaBr

1.2 样品表征

采用日本理学株式会社的 Ultima-IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对 CsPbBr₃ 量子点玻璃进行物相分析, 其中工作参数为 40 mA 的操作电流, 40 kV 的操作电压, 10°~80°的扫描范围。采用美国 Thermo Fisher 公司的 Talos F200S 型高分辨场发射透射电子显微镜(HR-TEM)观察 CsPbBr₃ 量子点微观形貌。采用美国尼高力仪器公司的 Nicolet IS10 型 Fourier 变换红外(FT-IR)光谱仪和荷兰 FEL 公司的 SIRION 400 型扫描电子显微镜(SEM)研究玻璃网络微观结构。采用日本日立公司的 F7000 型荧光光谱仪测定室温下量子点玻璃样品的光致发光光谱。采用东方 KOJI 公司的 QY-2000 积分球荧光光谱仪测量室温下量子点玻璃样品的光致发光量子效率。采用英国爱丁堡公司的 FLS1000 瞬态荧光分光光度计, 以 450 nm 脉冲激光作为激发光源, 测量量子点玻璃样品的荧光衰减曲线。发光热稳定性通过 F7000 型荧光光谱仪和英国牛津仪器科技有限公司

的 Optistat DN 液氮温度低温恒温器联用进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

图 1 为 CA0, CA2, CA5 样品在各自对应的最佳热处理温度的 XRD 谱。由图 1 可见, 20°~30° 处均存在 1 个馒头峰, 归属于玻璃基质的非晶结构。随 CaO/MgO 摩尔比的逐渐增大, 叠加在宽包上的衍射峰逐渐增强。经对比, 该衍射峰与 CsPbBr₃ 立方相的标准卡片(JCPDS 54-0752)相对应, 表明 CsPbBr₃ 量子点成功在玻璃中析出。值得注意的是, CaO/MgO 摩尔比的增大有助于 CsPbBr₃ 量子点在玻璃中析出, 然而由于玻璃网络结构的变化, 使得 CsPbBr₃ 量子点在玻璃中的最佳析晶温度呈现上升的趋势。

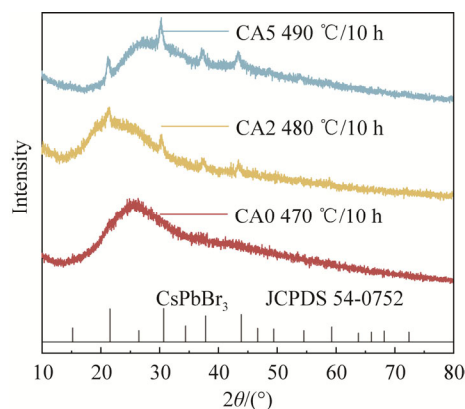


图 1 CA0, CA2, CA5 样品在各自对应的最佳热处理温度的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of CA0, CA2, CA5 samples at their respective corresponding optimal heat-treated temperatures

为了观察不同 CaO/MgO 摩尔比量子点玻璃样品中 CsPbBr₃ 量子点的微观形貌, 选取 CA0、CA2、CA5 在 480 °C 热处理 10 h 后的样品, 使用高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)进行了表征和分析。CsPbBr₃ 量子点均呈类球形, 均匀地分散在玻璃基质中(见图 2a~图 2c); 随着 CaO/MgO 摩尔比的增大, CsPbBr₃ 量子点的平均粒径逐渐由 19.54 nm 减小至 17.43、12.59 nm, 该结果表明 CaO/MgO 摩尔比的增大可能改变了玻璃网络结构, 进而对量子点的析晶尺寸产生了影响(见图 2d~图 2f)。

为分析不同 CaO/MgO 摩尔比对玻璃网络结构的影响, 分别测定了 CA0, CA2, CA5 样品在 480 °C 热处理 10 h 后的 Fourier 变化红外光谱(FT-IR) (见图 3)。由图 3 可见, 样品存在 4 个明显的吸收峰。

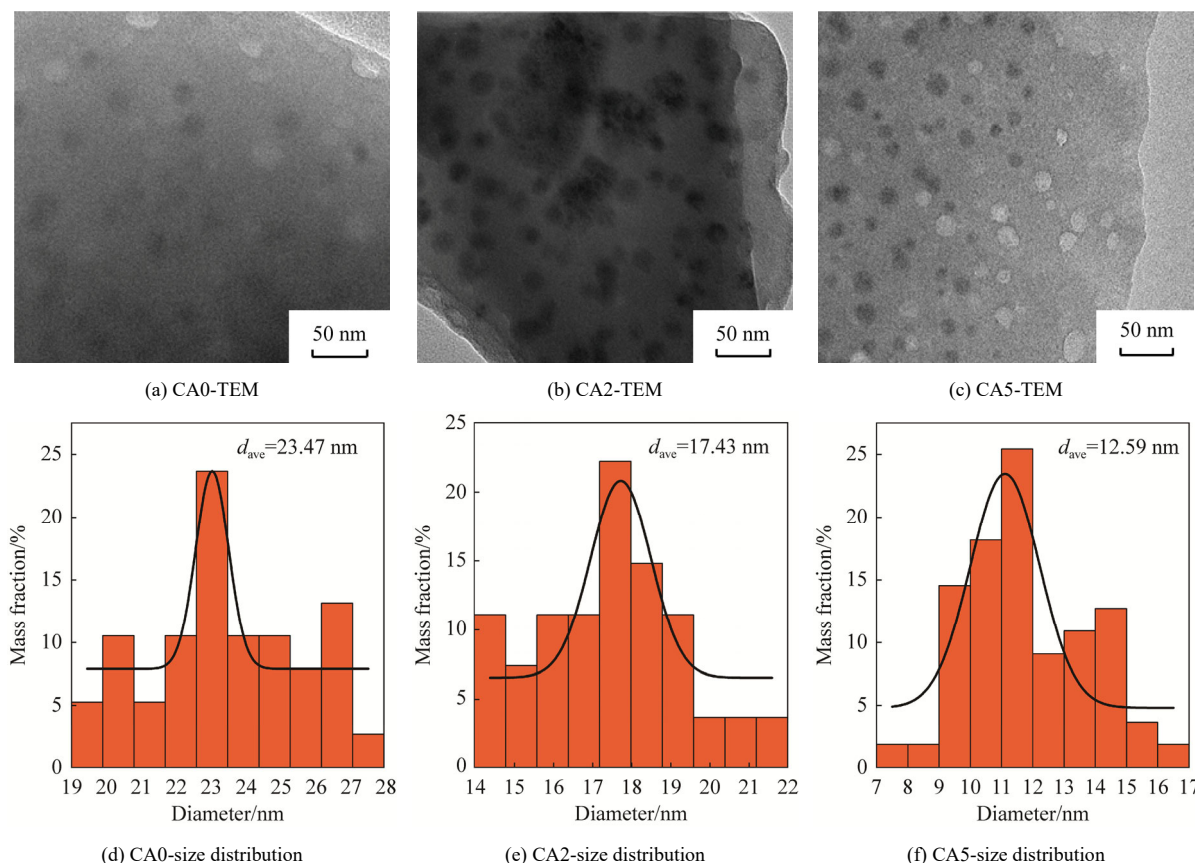


图2 CA0、CA2、CA5样品在480℃热处理10h后的HR-TEM照片和粒径分布直方图

Fig. 2 HR-TEM images and histogram of particle size distribution of CA0, CA2, CA5 samples after heat treatment at 480℃ for 10 h

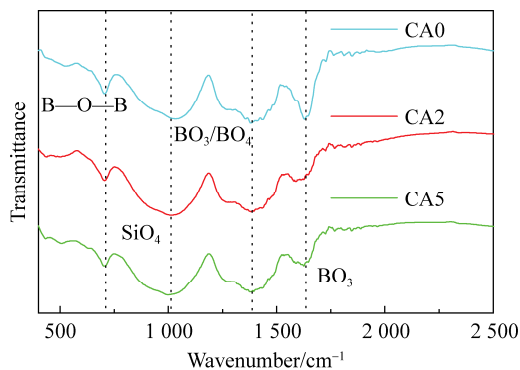


图3 CA0、CA2、CA5样品在480℃热处理10h时的FT-IR谱

Fig. 3 FT-IR spectra of CA0, CA2, CA5 samples after heat treatment at 480℃ for 10 h

650~750 cm^{-1} 吸收带对应为玻璃基质中 B—O—B 的伸缩振动^[16]；1 000~1 100 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体单元中 Si—O—Si 键的弯曲振动和 $[\text{BO}_4]$ 四面体单元的伸缩振动^[17-18]；1 300~1 500 cm^{-1} 波段对应的宽吸收带为 $[\text{BO}_4]$ 四面体和 $[\text{BO}_3]$ 三角形单元的伸缩振动^[19]；1 500~1 650 cm^{-1} 的吸收峰对应于 $[\text{BO}_3]$ 三角形单元的伸缩振动^[20]。在玻璃网络结构中 $[\text{BO}_3]$ 单元呈层状结构， $[\text{BO}_4]$ 单元

呈架状结构，随着 CaO/MgO 摩尔比的升高， Ca^{2+} 逐渐取代玻璃基质中的 Mg^{2+} ， $[\text{BO}_3]$ 三角形单元的伸缩振动吸收峰逐渐减弱，表明玻璃网络结构中层状结构逐渐减少。一般认为，与 Mg^{2+} 相比， Ca^{2+} 的断键能力更强。因此，CaO 替代 MgO 会降低桥连氧 (BO) 的含量，导致玻璃网络结构变得疏松^[21]。而在一定范围内的 CaO 取代 MgO 反而增加了 BO，增强了玻璃网络结构的稳定性，这是混合碱土效应 (MAEE) 导致的结果。由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的半径差较大，占据位点时具有不同的能量，当 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 取代时会产生能量差，导致碱土金属离子提供自由氧的能力下降，因此玻璃中的 BO 增加，加强了玻璃网络^[22-23]。

图4为CA0，CA2，CA5样品在480℃热处理10h后的SEM照片。CA0样品表面多呈层状结构，随着CaO/MgO摩尔比的升高，层状结构现象逐渐减弱，这种由 $[\text{BO}_3]$ 的层状结构向 $[\text{BO}_4]$ 的架状结构的转变导致了层状特征的减弱，与红外光谱的结果相对应。由上述玻璃网络结构变化可知，随着CaO/MgO摩尔比的升高，玻璃网络结构变得更加致密，致使各组成下的最佳样品量子点析晶温度升高，且量子点尺寸减小。

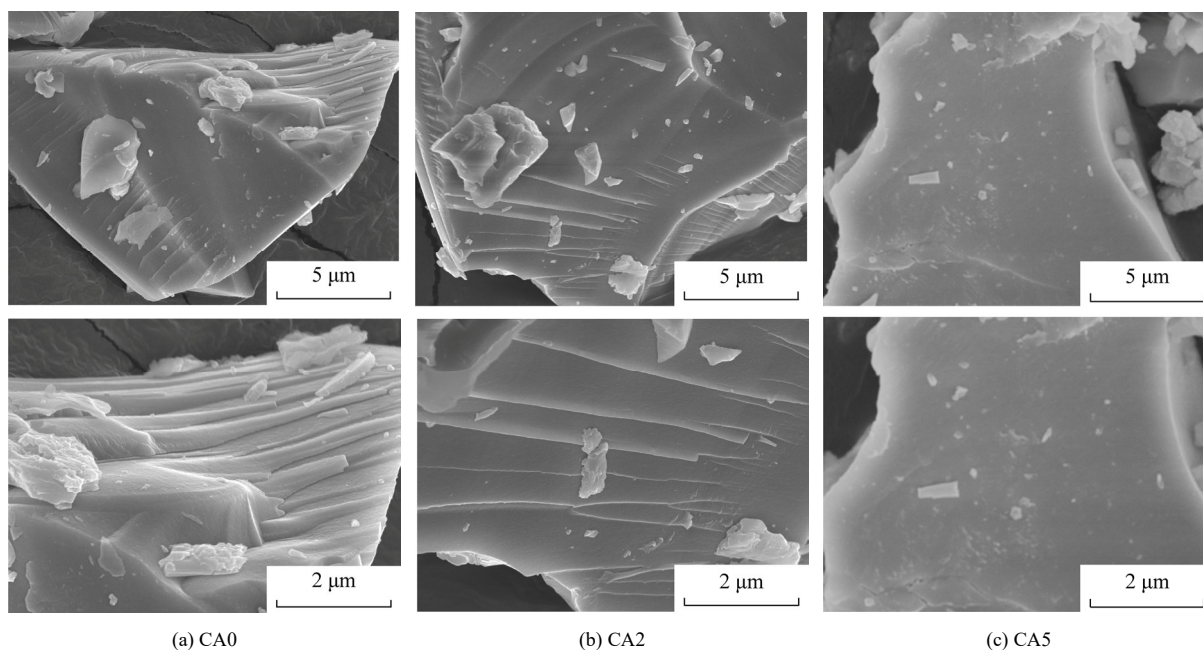


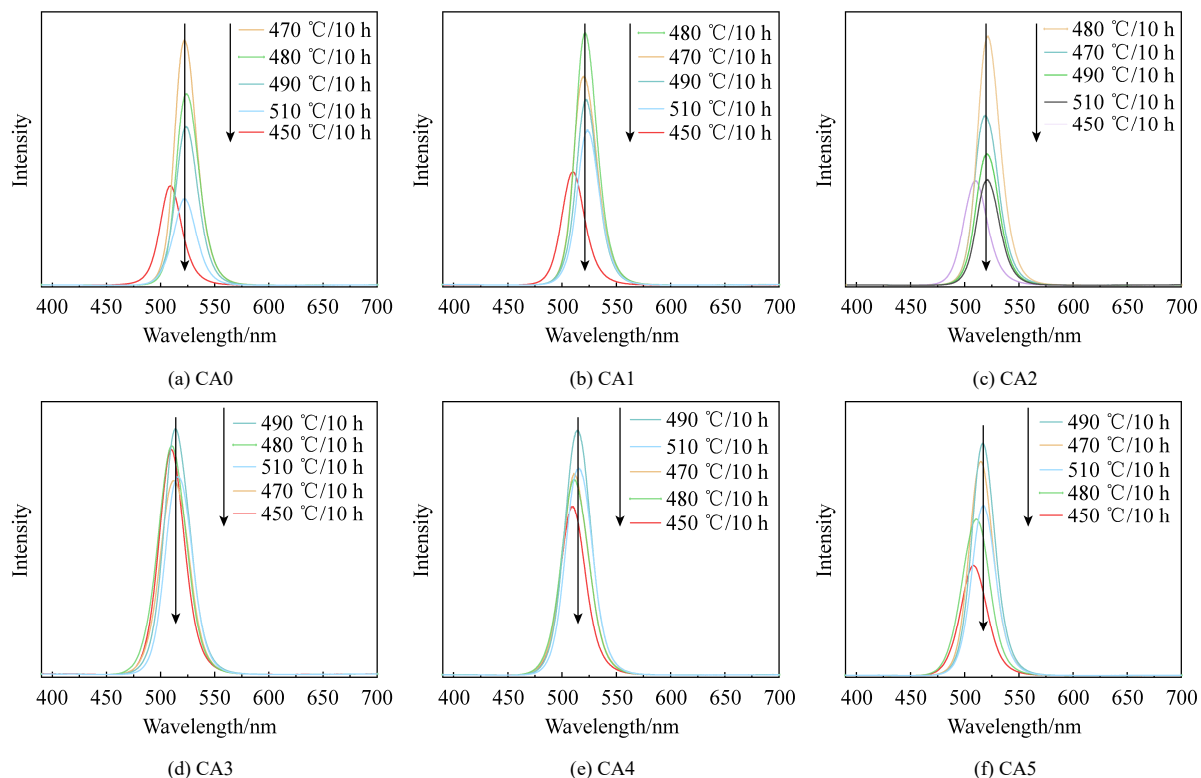
图 4 样品在 480 °C 热处理 10 h 后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of amplex after heat treatment at 480 °C for 10 h

2.2 光谱特性

图 5 为不同 CaO/MgO 摩尔比的 CsPbBr₃ 量子点玻璃样品在不同温度热处理 10 h 后的光致发光 (PL) 光谱。随着热处理温度的升高, 发光强度表现

为先增强后减弱。当热处理温度较低时, 玻璃基质中 CsPbBr₃ 量子点形成的浓度较低, 此时发光强度较弱。随着热处理温度升高, 玻璃基质中 CsPbBr₃ 量子点浓度继续增大, 发光强度增强直至到达最大

图 5 不同 CaO/MgO 摩尔比的 CsPbBr₃ 量子点玻璃样品在不同热处理温度的 PL 光谱Fig. 5 Photoluminescence (PL) spectra of CsPbBr₃ quantum dots glasses with different CaO/MgO molar ratios at different heat treatment temperatures

值, 发光强度开始衰减, 原因是玻璃基质中的量子点浓度过大, 从而引发了浓度猝灭效应。此外, 随着热处理温度的上升, 各样品的发射峰值波长逐渐红移, 其原因在于: 随着热处理温度的升高, 量子点的尺寸变大, 由于量子尺寸效应的影响, 量子点带隙变小, 从而使发射峰值波长红移^[24]。

图 6a 为不同 CaO/MgO 摩尔比量子点玻璃样品在 480 °C 热处理 10 h 的 PL 光谱。随着 CaO/MgO 摩尔比逐渐增大, 荧光强度先增强后降低。当 CaO 少量取代 MgO 时, 由于 Ca^{2+} 的离子半径比 Mg^{2+} 大,

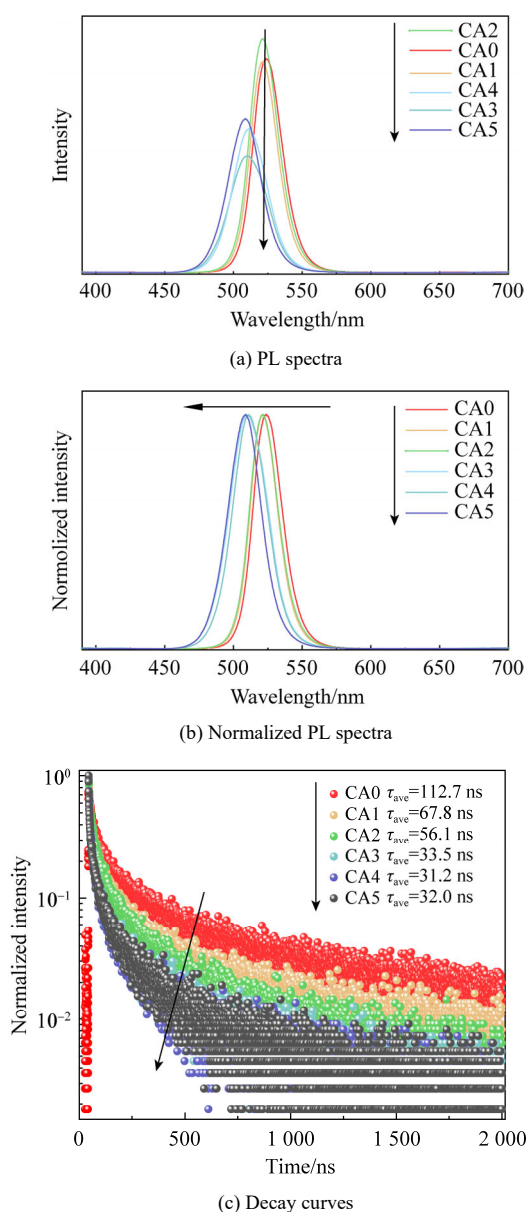


图 6 不同 CaO/MgO 摩尔比 CsPbBr_3 量子点玻璃样品在 480 °C 热处理 10 h 的光学性质

Fig. 6 Optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glasses with different CaO/MgO molar ratios after heat treatment at 480 °C for 10 h

使得玻璃网络扩张, 此时分子量和原子半径对玻璃基质的影响起主导作用^[25], 促进 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 Br^- 迁移, 使 CsPbBr_3 量子点在玻璃基质中析出, 发光增强。CaO/MgO 摩尔比为 2:3 时(CA2), 发光强度达到最大值。当 CaO 继续取代 MgO 时, MAEE 表现逐渐明显, 玻璃网络聚合度增大, 抑制玻璃基质中晶体的析出, 最终导致发光降低。随着 CaO/MgO 摩尔比逐渐增大, 峰值波长逐渐蓝移(见图 6b)。由于玻璃网络结构变得更致密, 抑制量子点的长大, 这与 HR-TEM 粒径逐渐减小结果一致。与此同时, 荧光寿命呈现逐渐减小的趋势(见图 6c)。

图 7a 为 CA2 样品在不同温度热处理 10 h 后的在自然光和紫外灯照射下的照片。由图 7a 可见, 前驱玻璃(PG)在自然光下表现为无色透明状态, 且在紫外灯照射下没有明显绿光; 随热处理温度升高, 玻璃的颜色逐渐由淡绿色转变为黄色且失透, 这是由于量子点析晶尺寸增大及量子点析晶浓度增大导致的。量子产率(PLQY)随热处理温度的上升先增大后减小(见图 7b), 这与图 5c 中的发光强度变化一致。当热处理温度为 480 °C 时, CsPbBr_3 量子点玻璃样品在 455 nm 的激发下内量子效率达 45.2%, 外量子效率为 36.0%, 吸收率高达 79.6%。随着热处理温度的升高, 荧光寿命增加(见图 7c), 这是因为 CsPbBr_3 量子点玻璃的内部晶体缺陷态减少, 光致发光过程中的非辐射跃迁减少, 从而导致量子点荧光寿命增加^[26]。

根据上述实验结果, 选取最佳样品 CA2(480 °C 热处理 10 h)进行热稳定性性能测试。图 8a~图 8b 为 CsPbBr_3 量子点玻璃在 298~473 K 范围内(由加热和冷却循环组成)随温度变化的 PL 光谱。随着温度的升高, 由于 CsPbBr_3 量子点固有的热猝灭特性, PL 光谱的发光强度逐渐降低。此外, 其峰值发射波长出现轻微的蓝移且半峰宽(FWHM)增大(见图 8d), 表明温度的变化导致 CsPbBr_3 量子点热膨胀, 促进电-声耦合增大了量子点的带隙能量。经过 3 次加热-冷却循环后, CA2 的发光强度仍可逐渐恢复至初始值(见图 8c), 峰值发射波长和 FWHM 亦表现出明显的温度依赖性和优异的恢复能力(见图 8d)。上述表明 CsPbBr_3 量子点玻璃具有良好的发光热稳定性。

2.3 CsPbBr_3 量子点玻璃的应用演示

量子点玻璃的析晶均匀性及透明度对于其滤光片应用特别重要。由图 7a 可见, CsPbBr_3 量子点玻璃(CA2)的析晶均匀性表现较好。图 9a 为进一步测

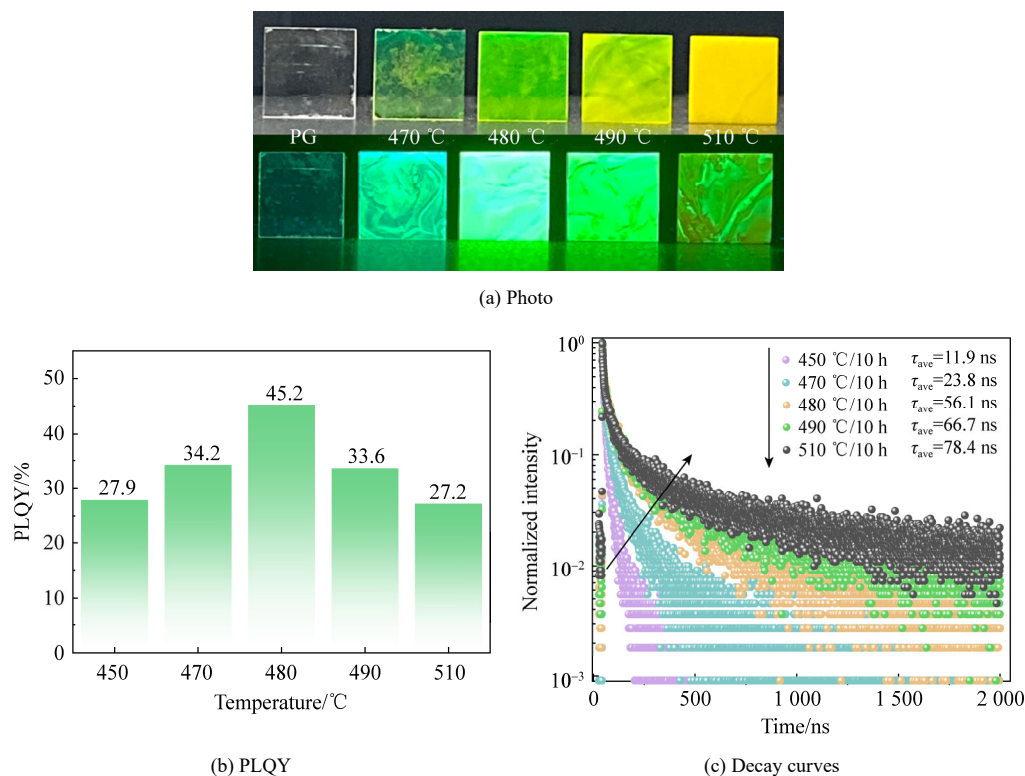
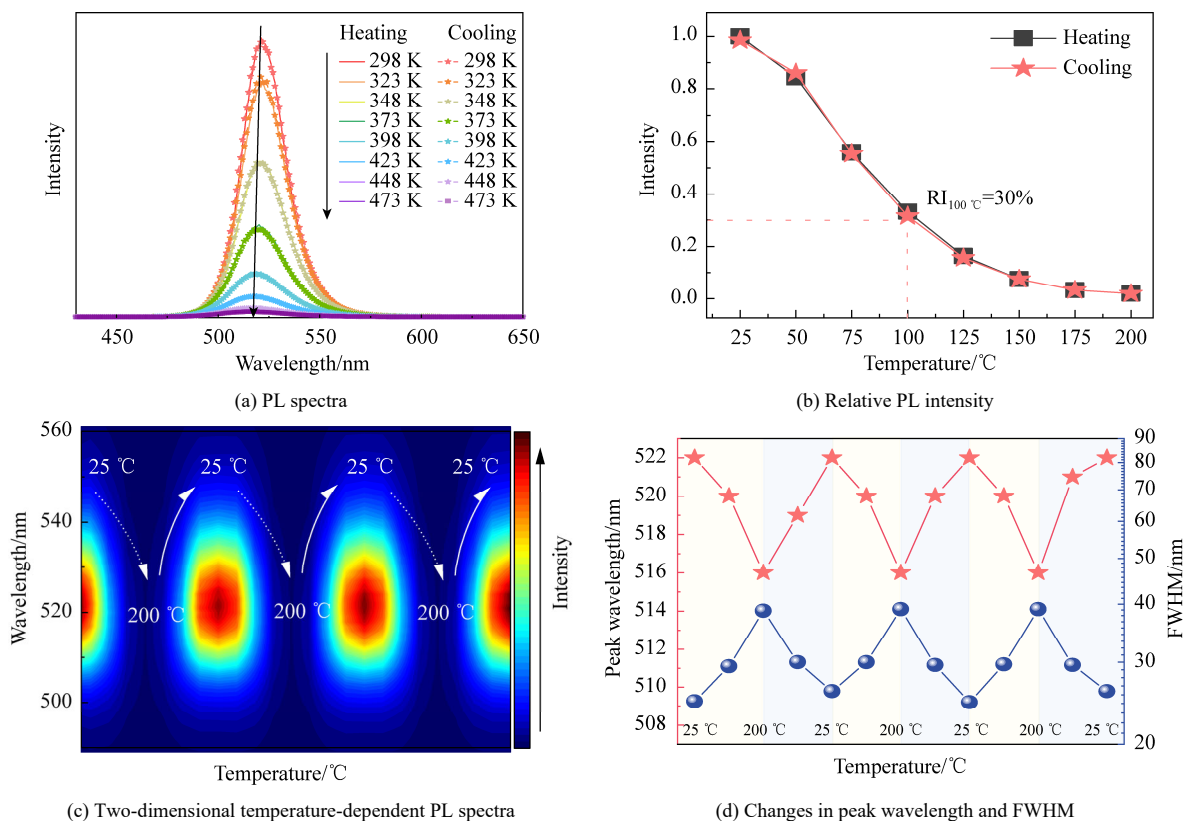


图 7 CA2 样品在不同温度热处理 10 h 后的在自然光和紫外灯照射下的照片、量子产率及荧光衰减曲线
Fig. 7 Photo under daylight and UV light, photoluminescence quantum yield (PLQY) and fluorescence decay curves of CA2 samples after heat treatment at different temperatures for 10 h



RI is relative luminous intensity. FWHM is full width at half peak.

图 8 在 480 °C 热处理 10 h 后的 CA2 样品在 298~473 K 温度范围内的热稳定性
Fig. 8 Thermostability of CA2 samples after heat treatment at 480 °C for 10 h in the temperature range of 298–473 K

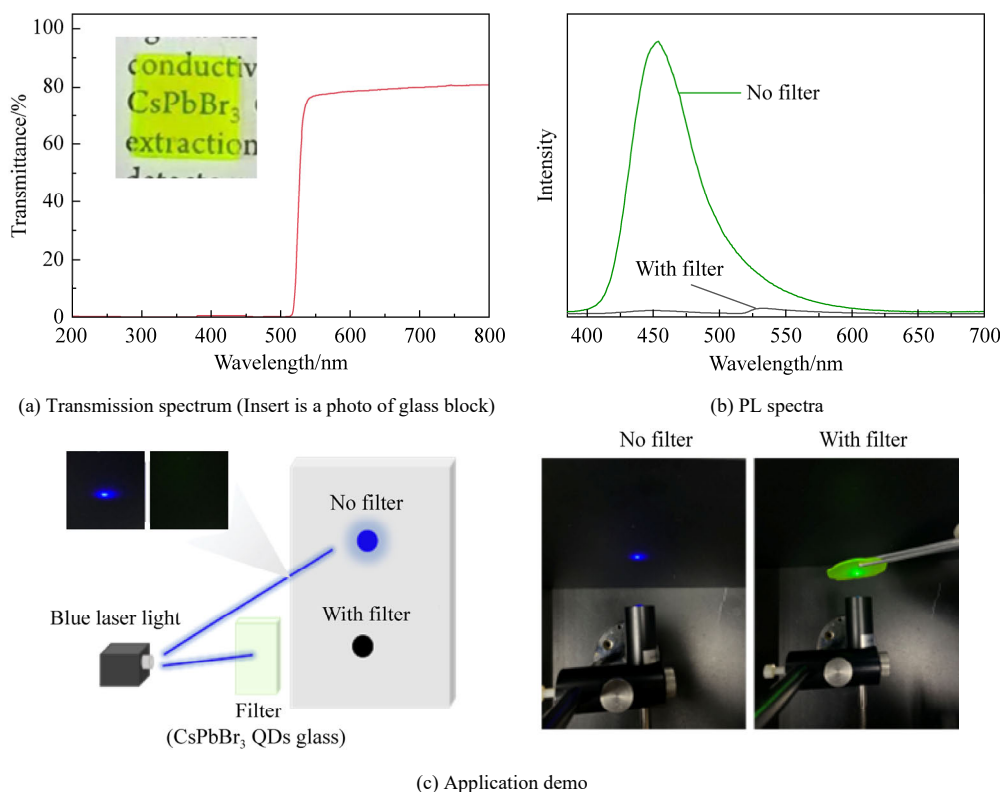


图9 CA2 样品玻璃块体透过光谱, 是否使用 CsPbBr₃ 量子点玻璃块体材料作为滤光片的发射光谱及玻璃块体材料作为滤光片对蓝色激光滤过效果示意图

Fig. 9 Transmission spectrum of glass block of CA2 sample, emission spectra using or not using CsPbBr₃ quantum dot glass bulk materials as filters, and schematic diagram of glass block material as filter for blue laser filtering effect

量的该量子点玻璃的透过光谱。由图 9a 可见, CsPbBr₃ 量子点玻璃块体材料在 500 nm 处有陡峭的吸收边且在长波段具有较高的透光率。因此, 该量子点玻璃非常适用于蓝光滤光片。图 9b 演示了厚度为 1.5 mm 的量子点玻璃片在蓝光滤光片领域的潜在应用。添加量子点玻璃滤光片后, 蓝色荧光材料的光谱被有效滤掉。此外, 将 CsPbBr₃ 量子点玻璃片放在蓝色激光出口处时, 蓝色激光亦可以被有效屏蔽掉(见图 9c)。综上所述, 所制备的 CsPbBr₃ 量子点玻璃为滤光片应用提供了一种新的材料体系。

3 结论

采用传统熔融淬火-热处理法在硼硅酸盐玻璃基质中成功析出 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点。在相同热处理条件下, 随着 CaO/MgO 摩尔组成比的增大, 量子点尺寸减小, 荧光量子效率先增大后减小。Ca²⁺ 的断键作用及混合碱土效应使得 CaO/MgO 摩尔组成比为 2:3 时, 量子点玻璃样品的发光性能表现最佳, 其在 455 nm 的激发下内量子效率达 45.2%, 外量子效率为 36.0%, 吸收率高达 79.6%, 表现出良好的发光热稳定性。与此同时, 该 CsPbBr₃ 量子点

玻璃析晶均匀且表现出较高的透过性, 在滤光片领域中具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] HUANG L, GAO Q G, SUN L D, et al. Composition-graded cesium lead halide perovskite nanowires with tunable dual-color lasing performance[J]. Adv Mater, 2018, 30(27): e1800596.
- [2] SONG S, LV Y C, CAO B Q, et al. Surface modification strategy synthesized CsPbX₃ perovskite quantum dots with excellent stability and optical properties in water[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(21): 2300493.
- [3] CHEN H J, PINA J M, HOU Y, et al. Synthesis, applications, and prospects of quantum-dot-in-perovskite solids[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(4): 2100774.
- [4] FU W F, RICCIARDULLI A G, AKKERMAN Q A, et al. Stability of perovskite materials and devices[J]. Mater Today, 2022, 58: 275–296.
- [5] 王连军, 刘喆, 耿铭铭, 等. 新型钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1569–1584.
WANG Lianjun, LIU Zhe, GENG Rongrong, et al. Chin J Lumin, 2021, 42(10): 1569–1584.
- [6] SHAO G Z, LIU S N, 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.
- [7] SHEN C Y, ZHAO Y, YUAN L, et al. Transition metal ion doping perovskite nanocrystals for high luminescence quantum yield[J]. Chem

- Eng J, 2020, 382: 122868.
- [8] CHEN D Q, LIU Y, YANG C B, 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.
- [9] ZHANG K, ZHOU D C, QIU J B, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of CsPbBr₃ quantum dot doped glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154111.
- [10] FAN Y H, LI J Q, LU Z T, et al. Modulating the local structure of glass to promote *in situ* precipitation of perovskite CsPbBr₃ quantum dots by introducing a network modifier[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(22): 8634–8641.
- [11] 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.
- [12] PANG X L, SI S C, XIE L Q, et al. Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(48): 17374–17382.
- [13] SI S C, YU J B, LOU S Q, et al. Engineering the crystallization behavior of CsPbBr₃ quantum dots in borosilicate glass through modulating the glass network modifiers for wide-color-gamut displays[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(8): 3586–3594.
- [14] YANG M T, WANG Q, TONG Y, et al. CsPbBr₃ nanocrystals glass with finely adjustable wavelength and color coordinate by MgO modulation for wide-color-gamut backlight displays[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 604: 154529.
- [15] CHEN Y Y, MEI E R, LIANG X J, et al. CaO modulated dual-phase CsPb₂Br₃/CsPbBr₃ perovskite nanocrystal glasses with enhanced stability for backlit display[J]. *J Lumin*, 2023, 253: 119456.
- [16] DU Z, ZHANG X H, YUE Y, et al. Effect of mgo on structure and dielectric properties of CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses[J]. *Surf Rev Lett*, 2012, 19: 1250063.
- [17] GAO X L, ZHANG Q, YU J B, et al. Effect of replacement of Al₂O₃ by Y₂O₃ on the structure and properties of alkali-free boro-aluminosilicate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 481: 98–102.
- [18] KAKY K M, LAKSHMINARAYANA G, BAKI S O, et al. Structural, thermal, and optical analysis of zinc boro-aluminosilicate glasses containing different alkali and alkaline modifier ions[J]. *J Non Cryst Solids*, 2017, 456: 55–63.
- [19] DANTAS N O, AYTA W E F, SILVA A C A, et al. Effect of Fe₂O₃ concentration on the structure of the SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glass system[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2011, 81(1): 140–143.
- [20] LAI Y M, ZENG Y M, TANG X L, et al. Structural investigation of calcium borosilicate glasses with varying Si/Ca ratios by infrared and Raman spectroscopy[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(96): 93722–93728.
- [21] SHAN Z T, LI C J, TAO H Z. Mixed alkaline-earth effect on the mechanical and rheological properties of Ca-Mg silicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(10): 4570–4580.
- [22] KJELDSEN J, SMEDSKJAER M M, MAURO J C, et al. Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2013, 369: 61–68.
- [23] 樊振华, 谢卫东, 韩利雄, 等. CaO取代量对MgO-Al₂O₃-SiO₂玻璃结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 36(12): 177–183.
- FAN Z H, XIE W D, HAN L X, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 36(12): 177–183.
- [24] XU F, KONG X B, WANG W Z, et al. Quantum size effect and surface defect passivation in size-controlled CsPbBr₃ quantum dots[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 831: 154834.
- [25] LIU J L, ZOU Q, ZHANG Z, et al. Research on mixed alkaline-earth effect in non-alkali glass substrates for TFT-LCDs[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 579: 121372.
- [26] 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.

Regulation of Luminescence Properties of Cesium Lead Bromide Quantum Dot Glasses by Tuning Content Ratio of Ca/Mg

FAN Yanhong, LU Zhentong, LEI Bingfu, ZHANG Xuejie

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Extended Abstract

Introduction CsPbBr₃ perovskite quantum dots have attracted wide attention to be a novel luminescent materials due to their excellent luminescence characteristics. It shows high quantum efficiency (more than 90%) and narrow full width at half-maximum of about 15–20 nm. However, it's sensitive to water, oxygen, and light, due to its inherent ionic properties and low formation energy. The preparation of CsPbBr₃ quantum dot by in-situ crystallization in glass is thus considered to be one of the effective strategies to improve its stability. This work adopts borosilicate as the glass matrix to explore its effect on the glass network structure by changing the molar ratio of CaO/MgO. A further study reveals that there exists regulatory effect on the crystallization behavior and luminescence performance of CsPbBr₃. The potential application of the investigated material in the field of optical filters is also explored.

Methods A series of CsPbBr₃ quantum dot glasses were prepared by the traditional melt quenching-heat treatment method with varying the ratio of CaO/MgO. The obtained glasses were named CA_x, where *x* represents content of CaO. According to the exact ratio, the raw materials are weighed, fully ground in the mortar for 30 min to uniformity. The mixed powder was transferred to a

corundum crucible, following with thermal treatment at 1 200 °C for 10 min. Subsequently, the melt material was poured into a preheated graphite mold and annealed for 3 h to release the thermal stress until to room temperature. The transparent precursor glass, named PG, was obtained. CsPbBr₃ quantum dot glass was obtained by heat treatment of the precursor glass at different temperatures (450–510 °C) for 10 h. Finally, the prepared CsPbBr₃ quantum dot glass was cut, polished, or ground into a powder for further characterization and use.

Results and discussion With the increase of the CaO/MgO molar ratio, the average particle size of CsPbBr₃ quantum dots gradually decreases from 19.54 nm to 12.59 nm, indicating that the increase of CaO/MgO molar ratio may change the glass network structure to affect the crystallization behaviours of quantum dots. Due to the different radius scale of Ca²⁺ and Mg²⁺, they have different energies when occupying the sites in glass matrix. When Mg²⁺ is replaced by Ca²⁺, there will be an energy difference, resulting in a decrease in the ability of providing free oxygen, so the BO in the glass increases, which strengthens the glass network. With the increase of the molar ratio of CaO/MgO, the layered structure gradually weakens, and the transition from the layered structure of [BO₃] to the framework structure of [BO₄] leads to the weakening of the layered characteristics and the dense structure of the glass network, resulting in an increase in the crystallization temperature and a decrease in the average size of the quantum dots.

The obtained samples exhibit excellent optical properties. PL spectra of CsPbBr₃ quantum dot glass samples with different CaO/MgO molar ratios were heat-treated at 480 °C for 10 h shows strongly varied luminescence intensity. The intensity becomes higher until the peak point with the increase of the molar ratio of CaO/MgO. When CaO replaces MgO in small amounts, the glass network expands because the ionic radius of Ca²⁺ is larger than that of Mg²⁺, and the influence of molecular weight and atomic radius on the glass matrix plays a dominant role, thereby promoting the migration of Cs⁺, Pb²⁺ and Br[−], so that CsPbBr₃ quantum dots are precipitated in the glass matrix and the luminescence is enhanced. When the molar ratio of CaO/MgO is 2:3 (CA2), the luminescence intensity reaches the maximum value. At this point, the internal quantum efficiency of the CsPbBr₃ quantum dot glass sample is 45.2%, the external quantum efficiency is 36.0% under excitation of 455 nm, and the calculated absorption efficiency is 79.6%. After three times of heating-cooling (298–473 K) cycles, the luminous intensity of the optimal sample gradually returns to the initial value, and the peak emission wavelength and FWHM also show obvious temperature dependence and excellent recovery ability, indicating that the CsPbBr₃ quantum dot glass has good luminescence thermal stability.

Conclusions CsPbBr₃ perovskite quantum dots were successfully precipitated in borosilicate glass matrix by traditional melt quenching-heat treatment method. Under the same heat treatment conditions, when the molar ratio of CaO/MgO increases, the average size of quantum dots decreases, and the luminescence quantum efficiency increases first and then decreases. The bond breaking effect of Ca²⁺ and the mixed alkaline earth effect make the luminescence performance of the CsPbBr₃ quantum dot glass sample the best when the molar ratio of CaO/MgO is 2:3, corresponding to an internal quantum efficiency of 45.2%, an external quantum efficiency of 36.0%, and an absorption efficiency of 79.6% under excitation at 455 nm. It also shows good luminescence thermal stability. At the same time, the CsPbBr₃ quantum dot glass crystallization is uniform and exhibits high transmittance, which is promising to be applied in the field of optical filters.

Keywords perovskite quantum dots; glass-ceramic; luminescence properties; alkaline earth metal