

钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃析晶机理及性能

范培宽^{1,2}, 周港杰^{1,2}, 康世亮^{1,2}, 林常规^{1,2}

(1. 宁波大学红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211; 2. 先进红外光电材料与器件浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 钙钛矿纳米晶因其优异的可调发光和光电性能, 在各光电应用领域广受关注。本文综述了硫系玻璃中金属卤化物钙钛矿纳米晶的研究进展, 介绍了玻璃熔体法制备钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃及其性能, 并以无铅钙钛矿材料 CsSnBr₃ 为例探讨了硫系玻璃中钙钛矿纳米晶析晶机理, 并总结了目前钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃的研究现状及发展趋势。

关键词: 钙钛矿纳米晶; 硫系玻璃; 熟化; 卤化锡; 卤化铅

中图分类号: TB383.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2634-09

网络出版时间: 2024-05-15



卤化铅钙钛矿因其优异的可调发光和光电性能, 在太阳能电池、低阈值激光器、发光二极管(LED)和光电探测器等领域广受关注^[1-3]。Kovalenko等^[4-5]率先研究了全无机 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶体, 发现与有机-无机钙钛矿相比其拥有更好的热稳定性和更高的量子产率; 特别是, CsPbX₃ 钙钛矿材料可以通过成分合金化和量子尺寸效应等方法, 实现了在整个可见光谱区域的可调谐发射。然而, 这类 CsPbX₃ 无机钙钛矿存在稳定性差和铅毒性问题, 都给材料的制备、储存、加工以及使用等带了诸多不便, 限制其发展和应用。

为了提高金属卤化物钙钛矿的稳定性, 科研人员发展出了各种不同的研究策略, 包括表面改性、聚合物包封以及玻璃惰性基质中原位结晶等^[6-10]。与其他方法相比, 在惰性玻璃基质中原位生长出 CsPbX₃ 纳米晶体, 使其拥有良好的热学和光学稳定性, 具有一定的技术优势。刘超等^[11]通过研究发现, 复合到硼硅酸盐玻璃状基质中的 CsPbX₃ 纳米晶表现出良好的耐热性(高达 200 °C), 并且耐强光辐照, 强度高达 2 W/cm²。此外, 得益于玻璃结构的局域限制和保护, 甚至可以实现 CsPbBr₃ 纳米晶可逆地激光直写和打印, 有望用于光学存

储、数据加密和 3D 艺术加工等新兴领域^[12]。但通常来讲, 氧化物玻璃是在开放且高温的条件熔制得到的, 在制备过程中金属卤化物原料(CsX、PbX₂)极易挥发损耗, 难以控制真实获得的玻璃组成, 制备的重复性较差。

此外, 由于卤化铅钙钛矿材料还存在环境毒害问题, 科研人员致力于寻找具有与其相当光电性能但环境友好的无铅钙钛矿材料, 如用无毒金属(Sn、Bi 和 Ge 等)取代 Pb^[9, 13-14]。卤化锡钙钛矿拥有与铅基钙钛矿相似的晶体和电子结构, 且展现出十分迷人的近红外发光, 引起了人们极大的兴趣^[15]。CsSnX₃ 可以利用成分和量子尺寸调控, 将其发光谱段从可见光调控至约 1 μm 的近红外光谱区^[16-17], 这在铅基钙钛矿材料中是难以到达的。然而, 用 Sn 取代 Pb 进一步提高了这类无机卤化钙钛矿材料的制备难度。相比 CsPbX₃, CsSnX₃ 纳米晶的制备更具挑战性。亚稳态 Sn²⁺ 是非常敏感的, 即使存在微量的氧, 也很容易将其氧化, 因此 CsSnX₃ 钙钛矿的合成通常需要在更加严苛的条件下, 比如惰性气氛、高纯度原料、SnF₂ 添加剂或使用还原剂等^[16-17], 特别是很难将 CsSnX₃ 钙钛矿纳米晶复合到惰性透明固体介质中。尽管通过热处理或激光写入等方

收稿日期: 2023-12-22。 修订日期: 2024-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(62122039)。

第一作者: 范培宽(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 林常规(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-12-22. Revised date: 2024-01-08.

First author: FAN Peikuan (1998—), male, Master candidate.

E-mail: fpeikuan@163.com

Correspondent author: LIN Changgui (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn

式可以将 CsPbX_3 纳米晶复合到氧化物玻璃中, 但由于氧化气氛的原因, 这些研究策略都不适合于锡基钙钛矿材料。

硫系玻璃是一类以元素周期表中 VIA 族 S、Se、Te 等硫族元素为主形成的无定形材料。与氧化物玻璃的制备方式不同, 将单质或化合物原料按设计组分比例计算并称量后, 密封于真空石英容器中, 放入摇摆炉中进行熔制硫系玻璃; 整个制备过程不会发生原料挥发, 可以完美地制备出设计组分的玻璃样品, 避免氧化物玻璃制备过程中金属卤化物原料的损失。此外, 硫系玻璃的氧化性较弱, 可避免 Sn^{2+} 氧化, 有望在其中率先实现 CsSnX_3 钙钛矿纳米晶的可控析出。本文介绍一种硫系玻璃熔体法, 能够实现在透明玻璃基质中析出具有任意卤化物比例的 CsPbX_3 、 CsSnX_3 钙钛矿纳米晶, 并探讨其析晶机理以及性能。

1 玻璃熔体法制备钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃

在晶体化学中, 可利用熔盐法借助助熔剂从熔体制取单晶材料, 即将晶体的原成分在高温下溶解于低熔点助熔剂内, 形成均匀的饱和溶液, 然后通过缓慢降温或其他办法, 形成过饱和溶液, 使晶体析出。借鉴此类方法, 硫系玻璃熔体法是将具有良好成玻能力的硫属材料(如 GeS_2 、 Sb_2S_3)作为助熔剂, 溶解 CsX 、 SnX_2 或 PbX_2 等金属卤化物, 熔融反应后淬冷使之成玻, 并通过后续析晶热处理使“溶解”其中的一定量金属卤化物析出, 最终制得具有任意卤化物比例的 CsSn(Pb)X_3 纳米晶复合透明硫系玻璃材料。图 1 为硫系玻璃熔体法的原理示意图。

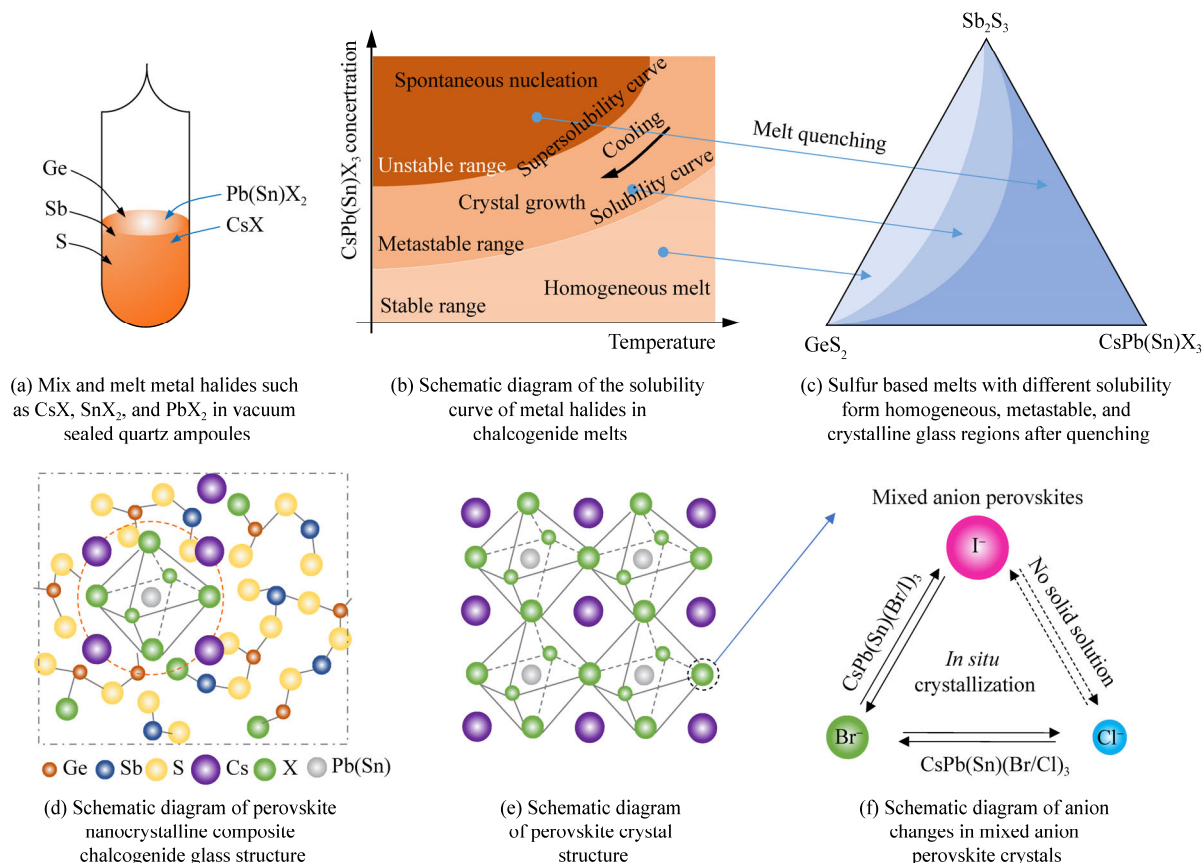


图 1 熔体法制备混合阴离子 CsPb(Sn)X_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃^[18]

Fig. 1 Preparation of mixed anionic CsPb(Sn)X_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite nanocrystalline composite chalcogenide glass by melt method^[18]

与传统的熔盐法晶体生长不同, 这里所提出的硫系玻璃熔体法是指^[18-19]: 利用 Ge、Sb、S 等硫属助熔剂, 熔化所需晶相的组分(如 CsX 、 SnX_2 、 PbX_2

等金属卤化物), 在真空石英安瓿瓶中熔融-淬冷(见图 1a), 使硫系熔体转变为玻璃态, 而金属卤化物则在凝固的玻璃熔体中形成过饱和、饱和与不饱和溶

液(见图 1b), 对应于玻璃形成区中的析晶玻璃、亚稳定玻璃和稳定玻璃区(见图 1c)。非氧化物硫系玻璃熔体可有效防止 Sn^{2+} 的氧化, 是目前可实现锡基钙钛矿纳米晶原位生长的唯一可行玻璃基质材料。在前期的系列研究工作中, 选择了 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 基玻璃作为熔体^[18–23]。这是因为该体系玻璃具有优异的玻璃形成能力、较大的金属卤化物溶解度、以及良好的中程有序玻璃网络结构可容纳析出的钙钛矿纳米晶(见图 1d 和图 1e), 因此可实现任意卤化物比例混合的钙钛矿纳米晶体可控析出(见图 1f)。相较溶液法制备的钙钛矿纳米晶, 这类玻璃内部原位生长的钙钛矿材料具有更好的稳定性, 且易于集成。而且, 硫系玻璃具有非晶态半导体特性, 有望用于电致钙钛矿基 LED、光电探测器和光存储等领域。

2 钙钛矿纳米晶复合硫系玻璃制备与性能

章向华等^[24–25]发现 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 硫系玻璃

可以实现 CsCl 纳米晶的可控析晶, 获得纳米晶强化的硫系玻璃陶瓷材料。近期研究工作发现^[19], 可以通过调控 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-MeH}$ 玻璃中金属卤化物 ($\text{MeH}=\text{KCl}$, RbCl , CsCl , PbCl_2 , CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , CsPbI_3) 的含量, 实现在硫系玻璃基质中各种金属卤化物的可控析晶; 其中, 需要根据不同金属卤化物在硫系玻璃中溶解度, 调控 MX 含量以实现纳米晶尺寸和数量的控制。图 2 为 CsCl 、 PbCl_2 和 CsPbCl_3 纳米晶析出 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-MeH}$ 硫系玻璃的扫描电子显微(SEM)照片、X 射线衍射(XRD)谱、以及 MeH 纳米晶可控析晶玻璃区域示意图。从样品的 SEM 结果可以看出, 析出的 CsCl 、 PbCl_2 和 CsPbCl_3 纳米晶尺寸在 100 nm 以下, 分布均匀, 且为单一晶相。与图 1c 相似, 当硫系玻璃基质中 MeH 含量处于过饱和区, 可实现 MeH 纳米晶的可控析晶(见图 2e)。 CsPbCl_3 量子点发光波长范围在蓝光区, 而 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-MeH}$ 玻璃的光学带隙在 550 nm 以上, 因此无法在该玻璃体系中观测到 CsPbCl_3 的发光。

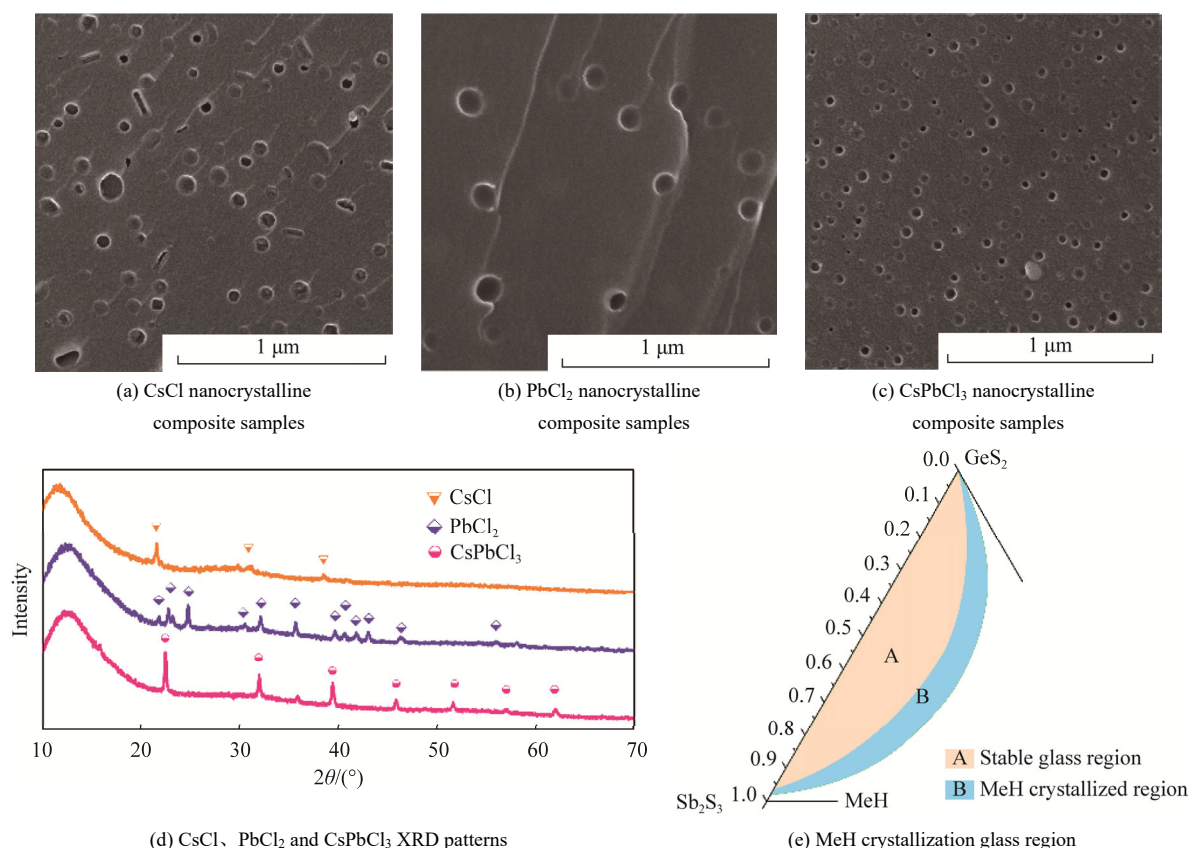


图 2 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-MeH}$ (Me 指金属元素, H 指卤素)玻璃陶瓷的 SEM 照片、XRD 谱及结晶玻璃区示意图^[19]
Fig. 2 SEM images, XRD patterns and schematic diagram of crystallization glass region of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-MeH}$ (Me refers to metallic elements, H refers to halogens) glass ceramic^[19]

$80\text{GeS}_2\text{-}16\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}4\text{CsPbI}_3$ 硫系玻璃实现 CsPbI_3

纳米晶的可控析出。由图 3a 可见, 析出的主要为

CsPbI_3 单一晶体, 其中主要晶相为 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 立方相, 也分布少量的 CsPbI_3 正交相。图 3a 中插图为在 277°C 处理 20 h 后样品的透射电子显微镜照片, 可见析出的 CsPbI_3 纳米晶尺寸小于 50 nm, 分布十分均匀, 结晶度高。由图 3b 的吸收光谱可见, $80\text{GeS}_2\text{-}16\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}4\text{CsPbI}_3$ 硫系玻璃样品呈现黑色, 析晶处理后样品的短波截止边从 680 nm 红移至 715 nm, 这主要归因于玻璃中黑色立方相 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 纳米晶

的析出。由图 3b 的发射光谱可见, 析晶热处理后样品中可观测到中心波长在 701 nm 的发射峰, 且发光强度随着热处理温度的升高而增强; 该现象与 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 量子点在其它透明介质中光学性能类似^[26], 应归属于 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 的发光。由此可见, 将发光中心波长大于短波截止边的钙钛矿纳米晶复合到硫系玻璃基质中, 可以实现较好的光致发光。

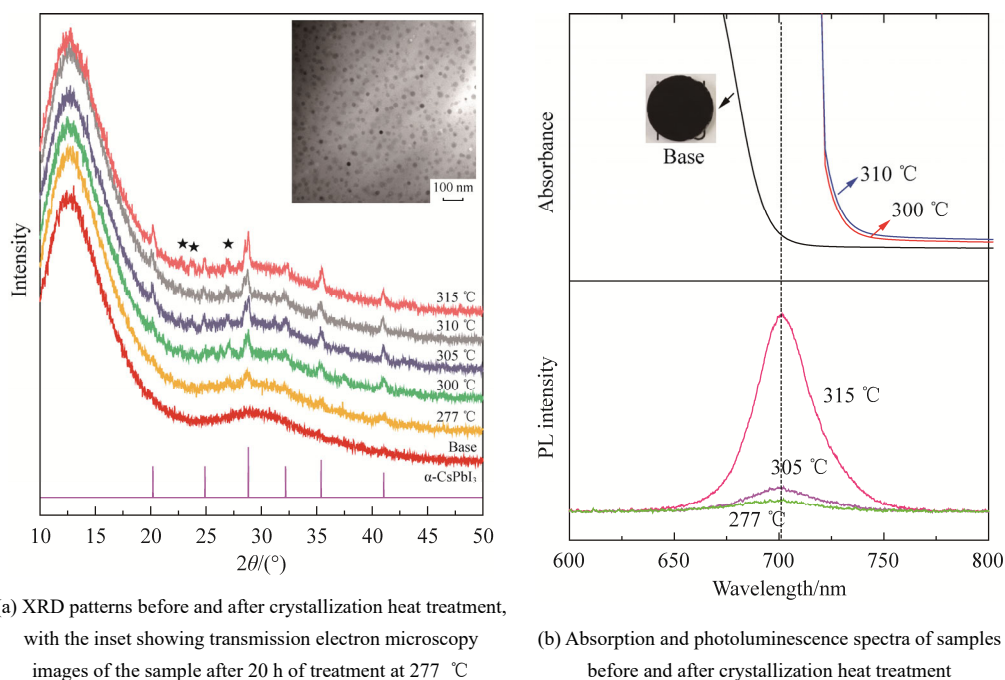


图 3 $80\text{GeS}_2\text{-}16\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}4\text{CsPbI}_3$ 硫系玻璃陶瓷的 XRD 谱及发射光谱^[21]
Fig. 3 XRD patterns and emission spectra of $80\text{GeS}_2\text{-}16\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}4\text{CsPbI}_3$ chalcogenide glass ceramics^[21]

$79.2\text{GeS}_2\text{-}15.8\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}5\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 玻璃($\text{GS-Br}_{3-x}\text{I}_x$, $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$, 摩尔分数)的制备进一步研究了 Br/I 混合阴离子的 $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ 纳米晶复合硫系玻璃陶瓷制备及其发光性能^[23]。由图 4a 可见, $\text{GS-Br}_3\text{I}_0$ 玻璃在 310°C 热处理 20 h 后可以观测到位于 15.11° 、 21.48° 、 30.56° 、 34.25° 、 37.59° 和 43.74° 的衍射峰, 这些衍射峰分别归属于立方相 CsPbBr_3 的(100)、(110)、(200)、(210)、(211)和(220)晶面, 表明了玻璃中该晶相的析出。随着 x 的增大, 热处理后样品的衍射峰逐步地向低角度偏移, 这应归因于析出的 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶中 Br 逐步被 I 所取代。因此, 通过简单地调整玻璃原料中卤化铯和卤化铅的比例, 就可以实现硫系玻璃中析出的 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶相调控。图 4b 为 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶复合硫系玻璃的吸收光谱和发射光谱。随着 I/Br 比例的提高, 样品的可见截止边从 554 nm 红移至 708 nm, 相应的样品颜色从红色变为不透的黑色;

样品的发射峰也同样地从 570 nm 红移至 722 nm, 该结果与在氧化物玻璃基质或溶液法制备的 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶发射峰变化一致^[5, 27]。但是, 硫系玻璃中 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶发光强度相对较弱, 这可能与玻璃基质存在本征吸收以及纳米晶存在表面缺陷有关。

在硫系玻璃中除了能够实现上述铅基钙钛矿纳米晶的可控析晶以外, 还可以实现 CsSnX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)和 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 等新型无铅钙钛矿纳米晶的可控析晶^[18, 28]。在 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ -基硫系玻璃中, 可以通过调控 CsX 和 SnX_2 的含量, 实现任意混合卤素比例 ($\text{Cl/Br}, \text{Br/I}$)的 CsSnX_3 纳米晶的析出, 晶粒尺寸约为 20 nm ^[18], 但遗憾的是在该系列样品中未能观测到 CsSnX_3 纳米晶的近红外发光。

3 硫系玻璃中钙钛矿纳米晶化机理

金属卤化物钙钛矿纳米晶在硫系玻璃中的析晶

机理也与常见硫系玻璃析晶不同。由图 5 可见： $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ 玻璃在热处理后会析出 In_2S_3 纳米晶，晶体结构呈现由众多微小晶粒组成的多晶态^[29]； $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsPbCl}_3$ 玻璃在热处理后析出的是 CsPbCl_3 纳米单晶相^[19]。与 In_2S_3 纳米晶结构类似的还有 Ga_2S_3 和 Sb_2Se_3 等^[30–32]；与 CsPbCl_3 类似的还有 RbCl 、 CsCl 等^[25, 29]。研究表明，硫系玻璃中不同纳米晶结构，取决于玻璃微观结构中网络形成体是否参与析晶^[29]。玻璃网络形成体(如 $[\text{S}_3\text{In-InS}_3]$ 、

$[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 等)作为与析出晶相的相似性结构参与到玻璃核化和晶体生长过程，由于网络结构单元的热迁移能力限制，纳米晶最终粗化为多晶结构；对玻璃网络形成体未参与析晶过程的玻璃体系(如 RbCl 、 CsCl 、 CsPbCl_3 等)，其刚性的网络结构作为纳米尺度容器使可迁移离子(Rb^+ 、 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 Cl^- 等)在一定尺度内自由组合形成纳米单晶。除此以外，在硫系玻璃中，由可迁移离子组成的钙钛矿纳米晶还展现出有趣的 Ostwald 熟化晶体生长机制。

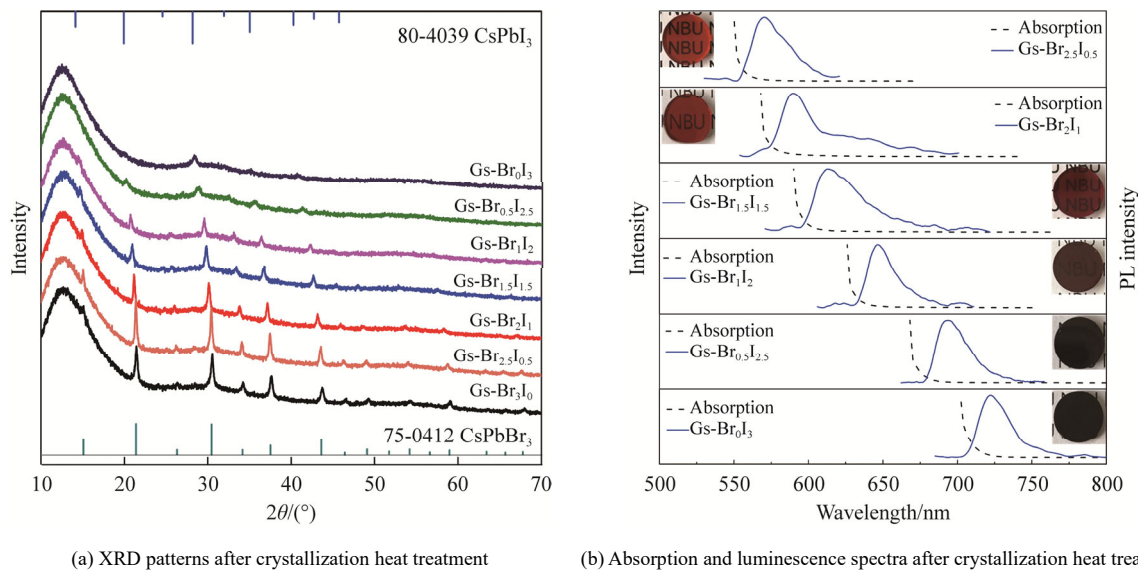


图 4 $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsPb(Br/I)}_3$ 硫系玻璃陶瓷的 XRD 谱及发射光谱^[23]

Fig. 4 XRD patterns and emission spectra of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsPb(Br/I)}_3$ chalcogenide glass ceramics^[23]

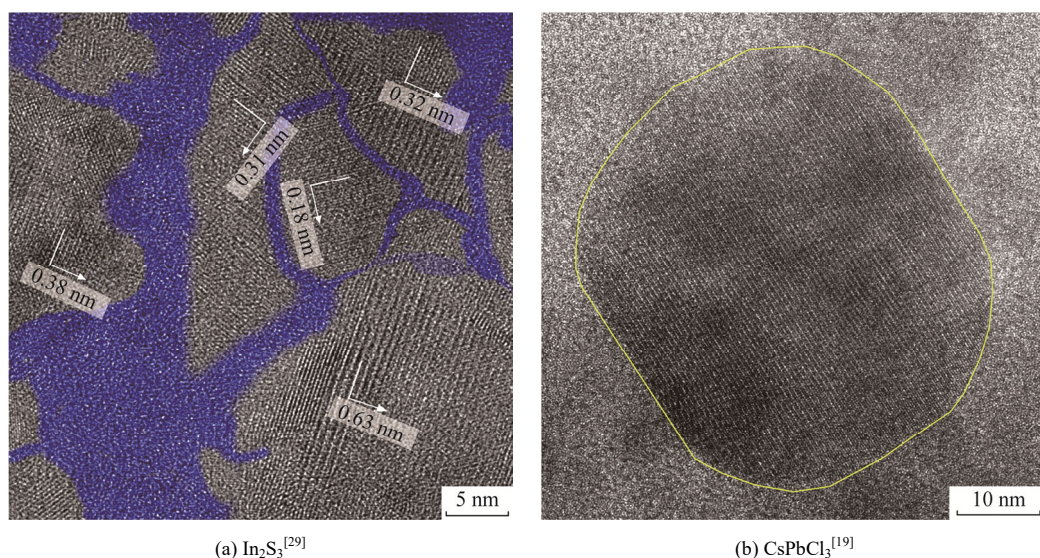


图 5 硫系玻璃中的不同纳米晶结构

Fig. 5 Different nanocrystalline structures in chalcogenide glasses

目前观测到的硫系玻璃中金属卤化物纳米晶化过程大多表现为 Ostwald 熟化机制^[18, 22–23, 33]，在此

以 $79.2\text{GeS}_2\text{-15.8Sb}_2\text{S}_3\text{-5CsSnBr}_3$ 硫系玻璃中 CsSnBr_3 纳米晶化过程为例阐述硫系玻璃中钙钛矿纳米晶化

机理。

由图 6 可见, 根据 FESEM 观测结果, 可以清楚地看出 $79.2\text{GeS}_2-15.8\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{CsSnBr}_3$ 硫系玻璃在 290°C 热处理 13、20、60 h 和 100 h 后析出的 CsSnBr_3 纳米晶体的数量(N)和尺寸(D)的变化。如图 6e 所示, 随着热处理时间的增长, CsSnBr_3 纳米晶体数量会减少, 而平均粒径会增加。热处理 13 h 时就形成了相对大量(约 245 个晶体/ μm^2)直径约为 17 nm 的小晶体。高温处理使 CsSnBr_3 纳米晶体在硫系玻璃基质内逐步成长, 表现出典型的 Ostwald 熟化特征。

Lifshitz-Slyozov-Wanger(LSW)理论预测, 在扩散控制的晶体生长过程中, 晶体尺寸应该随着时间的幂律增加:

$$D \approx kt^{1/3} \quad (1)$$

其中: k 为离子扩散系数; t 为时间。

在该玻璃体系中, 通过拟合实验数据发现 CsSnBr_3 纳米晶尺寸随 $t^{0.14}$ 增加。实验结果与理论预期之间存在差距, 因为硫系玻璃基质中 Cs^+ , Sn^{2+} 和 Br^- 不同离子扩散系数影响 CsSnBr_3 的生长。

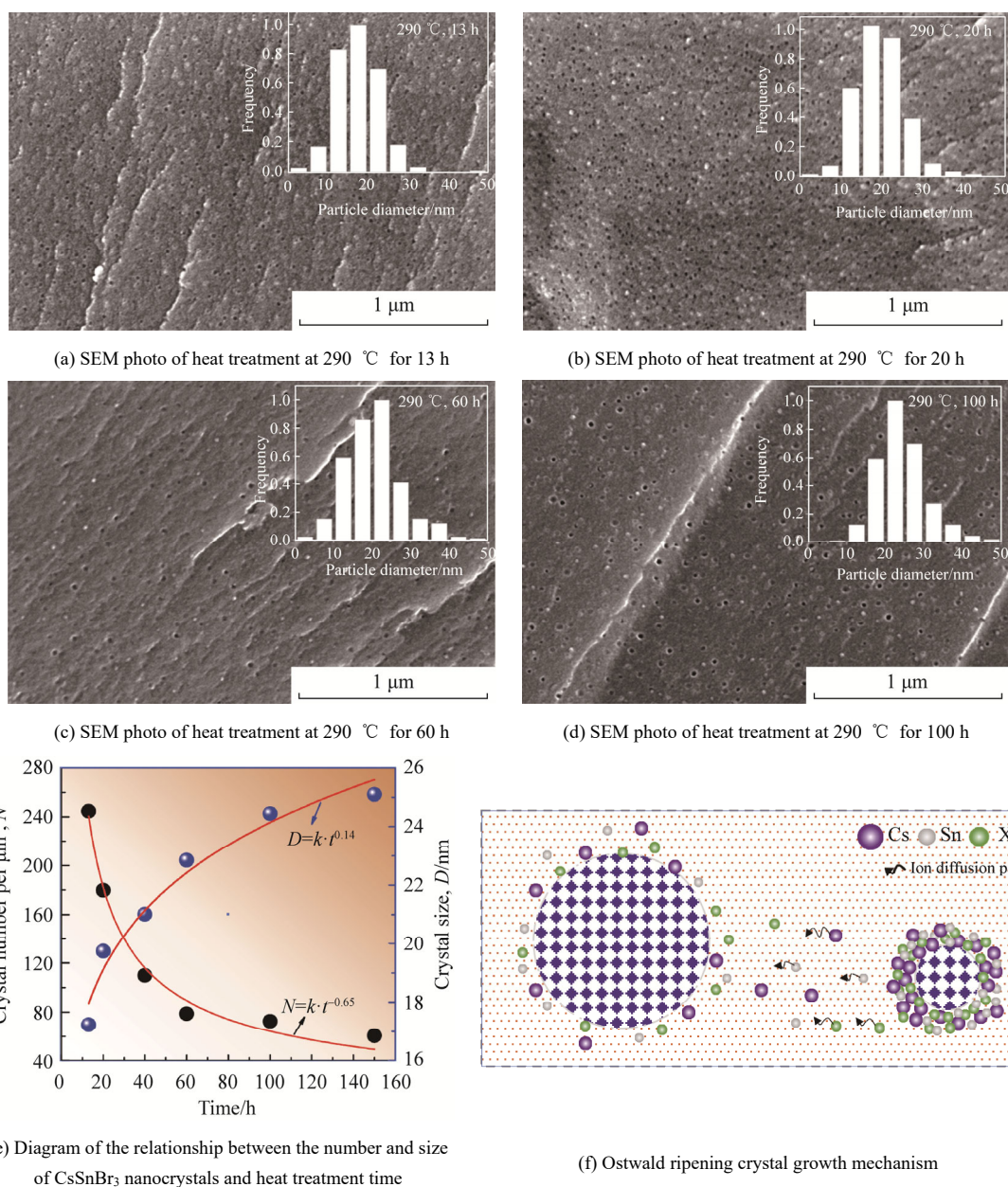


图 6 $79.2\text{GeS}_2-15.8\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{CsSnBr}_3$ 硫系玻璃在 290°C 热处理不同时间的扫描电子显微镜照片及 CsSnBr_3 钙钛矿的纳米晶化机理^[18]

Fig. 6 Scanning electron microscopy images of $79.2\text{GeS}_2-15.8\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{CsSnBr}_3$ chalcogenide glass after heat treatment at 290°C for different times and the nanocrystalline mechanism of CsSnBr_3 perovskite^[18]

由图 6f 可见, CsSnBr₃ 纳米晶体在硫系玻璃基质中的形成是受 Ostwald 熟化机制控制的。这一扩散控制过程的动力来源于玻璃基质和 CsSnBr₃ 晶体界面总面积的减少而产生的能量。在热处理早期(低温或短时间), 由于“冷冻”的硫系熔体中存在过饱和的 CsSnBr₃ 溶质, 这促进了 CsSnBr₃ 晶体成核并生长超过临界尺寸。由于玻璃基质限制, Cs⁺, Sn²⁺ 和 Br⁻ 仅在微小区域内传质, 这促进了大量小尺寸 CsSnBr₃ 晶体的形成。CsSnBr₃ 晶体的尺寸分布是自发形成的, 动力学上有利于小 CsSnBr₃ 晶体的形成, 热力学条件则有利于大晶体形成。与此同时, 小的 CsSnBr₃ 晶体与富集的 Cs⁺, Sn²⁺ 和 Br⁻ 熔体实现局部平衡。这导致 Cs⁺, Sn²⁺ 和 Br⁻ 通过溶解–扩散–沉淀机制从小的 CsSnBr₃ 纳米晶体向较大晶体扩散转移。微观结构演化表明, CsSnBr₃ 晶体在硫系玻璃中的生长是以损失小晶体为代价的 Ostwald 熟化过程控制的。

4 结论与展望

钙钛矿纳米晶因其可调的发光波长和优异的光电性能等特点, 受到了众多光电领域业内人士的关注。硫系玻璃在真空无氧环境中熔融淬冷而成, 整个制备过程不会发生原料挥发, 可以完美地制备出设计钙钛矿纳米晶组分的玻璃样品, 特别是可实现易氧化的无铅 CsSnX₃ 钙钛矿纳米晶析出的玻璃基质材料。通过玻璃熔体法已经在硫系玻璃中已经实现 CsPbX₃、CsSnX₃ 等钙钛矿纳米晶的可控析出, 通过不同温度的热处理实现可见到近红外可调的光致发光; 这类金属卤化物钙钛矿纳米晶在硫系玻璃中的析晶行为符合 Ostwald 熟化机制, 能够实现纳米晶尺寸、晶相、结晶度的可控制备。

目前, CsPbX₃、CsSnX₃ 等钙钛矿纳米晶复合的硫系玻璃虽然已经可以实现可调的发光, 但是相关研究刚刚起步。硫系玻璃中钙钛矿纳米晶的尺寸较大, 发光强度相对于在氧化物玻璃等其它基质材料中仍较弱, 复合种类的丰富性, 发光中心, 发光效率都将成为这类材料应用化发展的影响因素, 其器件应用化制备以及性能研究亟需开展。此外, 不同于氧化物玻璃、聚合物等基质材料, 硫系玻璃属于半导体材料, 在电致发光方面有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] TAN M J H, WANG Y, CHAN Y. Solution-based green amplified spontaneous emission from colloidal perovskite nanocrystals exhibiting high stability[J]. Appl Phys Lett, 2019, 114(18): 183101.
- [2] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals[J]. Nat Mater, 2018, 17(5): 394–405.
- [3] CHEN M, JU M G, GARCES H F, et al. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 16.
- [4] NEDELCO G, PROTESCU L, YAKUNIN S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I)[J]. Nano Lett, 2015, 15(8): 5635–5640.
- [5] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Lett, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [6] RAJA S N, BEKENSTEIN Y, KOC M A, et al. Encapsulation of perovskite nanocrystals into macroscale polymer matrices: Enhanced stability and polarization[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(51): 35523–35533.
- [7] WANG Y N, HE J, CHEN H, et al. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films[J]. Adv Mater, 2016, 28(48): 10710–10717.
- [8] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, et al. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights[J]. Adv Mater, 2016, 28(41): 9163–9168.
- [9] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, et al. All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(1): 1704446.
- [10] YUAN S, CHEN D Q, LI X Y, et al. In situ crystallization synthesis of CsPbBr₃ perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random unconverted lasing[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 18918–18926.
- [11] 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.
- [12] HUANG X J, GUO Q Y, YANG D D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. Nat Photon, 2020, 14: 82–88.
- [13] LI B H, LONG R Y, XIA Y, et al. All-inorganic perovskite CsSnBr₃ as a thermally stable, free-carrier semiconductor[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57(40): 13154–13158.
- [14] JONG U G, YU C J, KYE Y H, et al. First-principles study on structural, electronic, and optical properties of inorganic Ge-based halide perovskites[J]. Inorg Chem, 2019, 58(7): 4134–4140.
- [15] JELICOE T C, RICHTER J M, GLASS H F J, et al. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(9): 2941–2944.
- [16] XING G C, KUMAR M H, CHONG W K, et al. Solution-processed tin-based perovskite for near-infrared lasing[J]. Adv Mater, 2016, 28(37): 8191–8196.
- [17] CHEN J, LUO Z Y, FU Y P, et al. Tin(IV)-tolerant vapor-phase growth and photophysical properties of aligned cesium tin halide perovskite (CsSnX₃; X = Br, I) nanowires[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(5): 1045–1052.
- [18] LIN C G, CHEN D, WENG K B, et al. Glassy flux protocol to confine lead-free CsSnX₃ nanocrystals into transparent solid medium[J]. J Phys Chem Lett, 2020, 11(15): 6084–6089.

- [19] WENG K B, LONG N B, JIAO Q, et al. A modified chalcogenide flux method for confining metal halide nanocrystals into transparent glassy matrix[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 6037–6042.
- [20] WANG J S, YU X L, LONG N B, et al. Spontaneous crystallization of PbCl_2 nanocrystals in $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ based chalcogenide glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2019, 521: 119543.
- [21] WENG K B, LONG N B, GUO Y Q, et al. Nanocrystallization of $\alpha\text{-CsPbI}_3$ perovskite nanocrystals in $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ based chalcogenide glass[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4148–4152.
- [22] GUO Y Q, KANG S L, XU Y, et al. Controllable crystallization of cesium halides in $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ based chalcogenide glasses[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11474–11480.
- [23] LONG N B, FU Y Q, XU T X, et al. Nanocrystallization and optical properties of $\text{CsPbBr}_3\text{-I}$ perovskites in chalcogenide glasses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(8): 4584–4589.
- [24] ZHANG X H, HONGLI M A, LUCAS J. A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix[J]. *J Non Cryst Solids*, 2004, 337(2): 130–135.
- [25] ZHU S Z, MA H L, MATECKI M, et al. Controlled crystallization of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glass for fabricating infrared transmitting glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2005, 351(40/42): 3309–3313.
- [26] LIU S J, LUO Y K, HE M L, et al. Novel CsPbI_3 QDs glass with chemical stability and optical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1998–2004.
- [27] CHEN D Q, YUAN S, CHEN J K, et al. Robust CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) perovskite quantum dot embedded glasses: Nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(47): 12864–12870.
- [28] LONG N B, LIN C G, CHEN F F, et al. Nanocrystallization of lead-free $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ perovskites in chalcogenide glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(11): 6106–6111.
- [29] YE Q L, WENG K B, GUAN S S, et al. Unveiling crystallization mechanism for controlling nanocrystalline structure in glasses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2173–2178.
- [30] LIN C G, DAI S X, LIU C, et al. Mechanism of the enhancement of mid-infrared emission from $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glass-ceramics doped with Tm^{3+} [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(23): 231910.
- [31] LU X S, LAI Z Q, REN J, et al. Distribution of Tm^{3+} and Ni^{2+} in chalcogenide glass ceramics containing Ga_2S_3 nanocrystals: Influence on photoluminescence properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(7): 2580–2584.
- [32] ZHANG X H, XU Y, SHEN Q H, et al. Enhancement of charge photo-generation and transport via an internal network of $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ heterojunctions[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 17099–17106.
- [33] ZHAO X H, LONG N B, SUN X, et al. Relationship between composition, crystallization, and phase separation behavior of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ chalcogenide glasses[J]. *Infrared Phys Technol*, 2019, 102: 102978.

Crystallization Mechanism and Properties of Perovskite Nanocrystalline Embedded Chalcogenide Glass

FAN Peikuan^{1,2}, ZHOU Gangjie^{1,2}, KANG Shiliang^{1,2}, LIN Changgui^{1,2}

(1. Laboratory of infrared Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;

2. Engineering Research Center for Advanced Infrared Photoelectric Materials and Devices, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Inorganic perovskite nanocrystals exhibit superior thermal stability and higher quantum yields compared to organic-inorganic hybrid perovskites. Additionally, perovskite nanocrystals have gained significant attention in fields such as solar cells, low-threshold lasers, light-emitting diodes (LEDs), and photodetectors, owing to their excellent tunable luminescent and optoelectronic properties.

As a kind of nanocrystal with excellent photoelectric properties, CsPbX_3 can achieve tunable emission in the whole visible spectral region by means of compositional alloying and quantum size effect. However, all-inorganic CsPbX_3 perovskite nanocrystal still faces challenges in terms of poor stability and the toxicity of lead, which limits its application. Various strategies have been proposed to improve its resistance against environmental erosion, including surface modification, polymer encapsulation, and in-situ crystallization within inert glass matrices. Among them, embedding nanocrystals into inert glass matrices has been proposed to enhance their stability and demonstrate excellent heat resistance and resistance to intense light irradiation. However, traditional oxide glass is prepared under high-temperature open environments, leading to the volatilization of some glass components and the decomposition of perovskite nanocrystals. It results in unclear composition of the prepared glass and poor sample reproducibility. On the other hand, in response to the environmental toxicity of lead-based perovskites, non-toxic metals such as Sn, Bi, and Ge were employed for the substitution for Pb. Tin-based perovskites, in particular, have similar crystal and electronic structures to lead-based perovskites and exhibit fascinating near-infrared luminescence. By controlling the composition and quantum size, the emission spectra of CsSnX_3 perovskites can be tuned from visible light to approximately 1 μm in the near-infrared spectral region, which can not be achieved in lead-based perovskite materials. However, due to the high sensitivity and easy oxidation of metastable Sn^{2+} , the synthesis of CsSnX_3 perovskite usually requires more stringent conditions, making the preparation procedure more difficult.

Chalcogenide glassy flux method is introduced by using chalcogenide-based materials with good glass-forming ability, such as GeS_2 and Sb_2S_3 , as fluxes. Metal halides like CsX , SnX_2 , or PbX_2 are dissolved in such chalcogenide fluxes, and the resulting mixture is melted and rapidly cooled to form glass. Subsequent heat treatment is applied to achieve controllable precipitation of the dissolved

metal halides. This method allows for the formation of perovskite nanocrystals with arbitrary halide compositions within the transparent glass matrix, and meanwhile prevents the loss of metal halide precursors, therefore improving the reproducibility. The controllable crystallization mechanism of chalcogenide glass-ceramics with the composition of $79.2\text{GeS}_2\text{-}15.8\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}5\text{CsSnBr}_3$ was investigated. The base samples were subjected to thermal treatments at 290°C for 13, 20, 60 h, and 100 h. The variation of particle size and quantity of precipitated CsSnBr_3 nanocrystals was observed by SEM and plotted as a function of the heat-treatment conditions. It was found that it exhibited power-law variations with time, following the Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) theory. The phenomenon of increasing crystal size and decreasing crystal quantity during the heat treatment process was explained using Ostwald ripening theory. As the heat treatment progresses, the continuous growth of larger crystals consumes at the expense of smaller crystals. Eventually, when all crystal sizes became similar, this dissolution-growth behavior reach equilibrium.

Summary and prospects Inorganic perovskite nanocrystals have attracted significant attention due to their tunable emission wavelength and excellent optoelectronic properties. By utilizing glass flux method, controlled precipitation of perovskite nanocrystals such as CsPbX_3 and CsSnX_3 has been successfully achieved in sulfur-based glass. Tunable photoluminescence ranging from visible to near-infrared has been realized. The crystallization behavior of these perovskite nanocrystals in sulfur-based glass was revealed to follow the Ostwald ripening mechanism, allowing for controllability of nanocrystal size, crystal phase, and crystallinity. However, further research is required to investigate the characteristics of perovskite nanocrystals in sulfur-based glass, *e.g.*, the relationship between their size, luminescence intensity, composition variations, and luminescence efficiency. Additionally, as a semiconductor material, sulfur-based glass holds potential application in electroluminescence compared to other substrate materials.

Key words perovskite nanocrystals; chalcogenide glasses; ripening; cesium tin halide; cesium lead halide