

多孔玻璃粉原位生长高纯绿色发光 CsPbBr₃ 量子点

林 航, 吕雪杰, 高 鹏, 王元生

(中国科学院福建物质结构研究所, 中国科学院光电材料化学与物理院重点实验室, 福州 350002)

摘 要: 钙钛矿量子点玻璃兼具量子点优异的发光特性和玻璃的物化稳定性, 受到广泛关注, 但其制备过程中存在组分挥发严重、晶粒尺寸和分布难以调控等问题, 实验重复性往往较差。本工作中, 以多孔玻璃为模板, 基于原位生长的方法, 制备了 CsPbBr₃ 量子点-多孔玻璃(简称为 CPB-PG)复合材料。由于量子点生长受限于多孔玻璃的孔道, 因此复合材料的组分/结构具有较好的可控性。改变多孔玻璃的热处理分相、酸浸析和碱洗工艺条件, 可调控 CPB-PG 中析出的 CsPbBr₃ 量子点的粒径分布。多孔玻璃粉浸渍于卤化物盐溶液时, Cs⁺、Pb²⁺、Br⁻ 会吸附于孔道中; 烘干溶剂后, CsPbBr₃ 析出; 升温至 CsPbBr₃ 熔点温度之上煅烧时, CsPbBr₃ 熔融, 并在降温过程中于玻璃孔道中原位重结晶。光谱测试分析表明, 随着量子点尺寸增大, 样品发射峰红移; 晶体缺陷有所增加, 相应荧光量子效率下降; 制得 CPB-PG 的半峰宽最窄仅为 18 nm, 实现了对于宽色域背光显示至关重要的高纯绿光发射(色坐标接近 Rec. 2020 标准)。耦合绿光 CPB-PG、红光 K_{0.42}Cs_{0.58}Pb(Br_{1.5}I_{1.5})量子点玻璃粉、以及 InGaN 蓝光芯片, 构建白光发光二极管(LED)原型器件; 在 20 mA 电流驱动下, 白光 LED 的光效 30 lm/W, 色温 7710 K, 显色指数 75.8, 可以覆盖约 96% 的 Rec.2020 标准色域。

关键词: 钙钛矿量子点; 玻璃陶瓷; 晶化; 白光发光二极管; 发光

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2615-08

网络出版时间: 2024-05-15



由于具有高的荧光量子效率(PLQY)和窄的半峰全宽(FWHM), 全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点被认为是应用于白光发光二极管(w-LED)背光显示光源的理想绿色光转换材料。常见 CsPbBr₃ 量子点的合成方法包括: 热注入法、配体辅助再沉淀法、超声法、溶剂热法等, 这些液相合成方法通常能够获得尺寸分布窄、量子效率高的高品质钙钛矿量子点。研究者相继发展了诸如掺杂、表面工程、基体封装等一些策略, 以期解决钙钛矿量子点稳定性差的问题^[1-2]; 其中, 钙钛矿量子点玻璃备受关注。该类纳米结构复合材料是通过热处理含 Cs-Pb-Br 组分的前驱玻璃以诱导玻璃原位析晶而制得^[2]。全无机玻璃网络可使内部析出的 CsPbBr₃ 量子点隔绝于水分和氧气, 物化稳定性因此获得极大提高^[3-5]。但是, 玻璃析晶法也面临新的问题: Cs-Pb-X 玻璃的熔制温度高达 1 000 °C, 组分挥发极其严重, 实验重复性往往较差; 且由于玻璃成分不均匀、玻璃刚性网络中离子迁移受限, 量子点尺寸和尺寸分布相比于胶

体合成 CsPbBr₃ 量子点更难控制, 而尺寸/分布可控恰是 CsPbBr₃ 量子点应用于宽色域 LCD 背光显示的关键所在。因此, 目前报道的 CsPbBr₃ 量子点玻璃仍难以实现峰值波长接近于 Rec.2020 标准的 525~535 nm 高纯绿色窄带发光。

近年来, 人们广泛研究了利用模板约束原位生长的方法来合成钙钛矿量子点。许多介孔基质被用于钙钛矿量子点的合成, 如: 介孔二氧化硅、氧化铝、zeolite-Y 分子筛和金属有机框架材料等; 通常是将上述介孔基质分散于卤化物盐溶液中, 干燥去除残留溶剂后, 引发钙钛矿量子点在模板的受限纳米空间中原位结晶生长^[6-8]。由于量子点生长受纳米空间约束, 因此量子点尺寸和尺寸分布可通过改变模板的介孔大小精准控制。张勤远团队^[9]率先提出利用纳米多孔玻璃封装 CsPbBr₃ 量子点; 具体方法是, 将纳米多孔玻璃(PG)浸入 CsPbBr₃ 量子点分散的环己烷溶液中, CsPbBr₃ 量子点会逐渐渗入纳米孔道并弥散分布于多孔玻

收稿日期: 2024-01-25。 修订日期: 2024-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51972303, 52372161, U2005213, 11974350)。

第一作者: 林 航(1983—), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 林 航(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-01-25. Revised date: 2024-02-18.

First author: LIN Hang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lingh@fjirsm.ac.cn

Correspondent author: LIN Hang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lingh@fjirsm.ac.cn

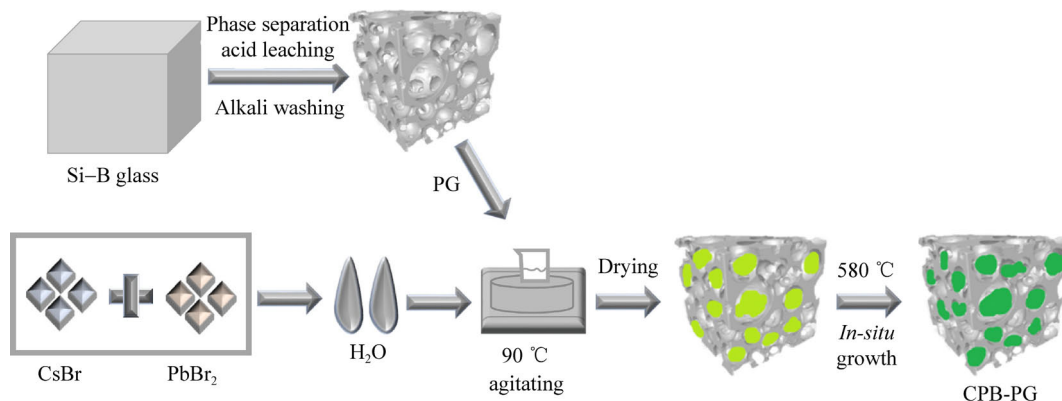
璃之中。该方法对于量子点玻璃的可控合成以及实现高稳定性、宽色域液晶背光显示光源(LCD)十分有益。

本工作同样利用 PG 为模板诱导 CsPbBr₃ 量子点原位生长。不同的是, 本工作采用的是 PG 粉, 将其浸入卤化物盐溶液中; CsPbBr₃ 量子点并非事先合成, 而是通过将 PG 粉-卤化物盐溶液干燥后的混合物升温至 CsPbBr₃ 熔点温度之上煅烧, 而后冷却、原位生长形成。通过改变多孔玻璃的热处理分相、酸浸析、和碱洗条件, 可调控 PG 粉的孔道尺寸, 从而诱导析出 3 种不同尺寸的 CsPbBr₃ 量子点, 形成 3 种具有不同绿色发光波长的 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点玻璃复合材料(CPB-PG)。得益于组分/结构的可控性, 制备的 CPB-PG 高纯绿色发光的半峰全宽可窄至 18 nm, 接近于 Rec. 2020 显示标准的绿色坐标点。与窄带红粉搭配, 构建的 w-LED 的色域高达 96% Rec.2020。值得一提的是, CPB-PG 块材和粉体在实际应用时各有优势, CPB-PG 块材的透明性较高, 光提取效率较好; CPB-PG 粉体可作为荧光填料进一步与硅胶等聚合物复合, 方便制成不同几何形状的柔性制品, 因此适用性较强。

1 实验

多孔玻璃的制备: 母体玻璃的组分设定为 69SiO₂-24B₂O₃-7Na₂O; 利用分析天平称取分析纯试

剂 5.39 g 的 SiO₂(上海国药集团, 99.7%)、3.86 g 的 H₃BO₃(上海国药集团, 99.7%)、0.96 g 的 Na₂CO₃(上海国药集团, 99.7%), 置于玛瑙研钵中充分研磨均匀。将混匀后的原料放入氧化铝坩埚中, 在高温电阻炉中充分熔融。将熔融的玻璃液倒入预热好的铜模具中, 压制成型后, 迅速放入 450 °C 的电阻炉中保温 0.5 h 以消除内应力, 得到母体玻璃。选定不同实验条件进行分相热处理: PG1 玻璃于 710 °C, 保温 6 h; PG2 和 PG3 玻璃于 690 °C, 保温 12 h。热处理分相结束后, 将玻璃取出, 放入钨钢模具中进行破碎, 进而研磨; 过筛后, 得到 350 目左右粒径的玻璃粉。用浓硝酸配置成 1 mol/L 和 2 mol/L 的稀硝酸溶液。PG1 玻璃的酸浸析流程为: 取 1 mol/L 硝酸溶液 200 mL, 将经过热处理分相的 PG1 玻璃 1 g 放入酸溶液中, 并密封烧杯, 防止酸溶液挥发; 将溶液加热到 95 °C 左右, 并辅以搅拌, 处理 24 h; 而后, 将样品放入去离子水中超声清洗至 pH 值为 7, 去除玻璃中残留的酸液。PG2 母体玻璃的酸浸析过程同上, 但需进一步碱洗以清除孔径中堆积的硅胶状物, 从而实现扩孔^[10]。碱洗的流程为: 将样品放入 10 mL 的 1 mol/L 的 NaOH 溶液中常温搅拌 6 h, 投入去离子水中超声清洗直至 pH 值为 7, 去除玻璃中残留的碱液。PG3 玻璃改用 2 mol/L 的硝酸溶液酸处理, 其余酸浸析和碱洗流程与 PG2 保持一致。总实验流程示意图如图 1 所示。



CPB-PG is CsPbBr₃ perovskite quantum dot glass composite material.

图 1 多孔玻璃中原位合成 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental process of *in-situ* precipitation of CsPbBr₃ perovskite quantum dots in porous glass

CPB-PG 复合材料制备: 将等比例的 CsBr 和 PbBr₂ 置于小烧杯中, 加入一定量的去离子水加热至 90 °C, 用磁力搅拌器搅拌均匀。然后加入 0.2 g 多孔玻璃粉继续搅拌直至完全干燥。将获得的混合物放入研钵中, 研磨均匀。混合物放入 580 °C 的电阻炉中煅烧, CsPbBr₃ 熔融、降温后于玻璃孔道中原

位重结晶。

测试表征: 采用 X 射线粉末衍射(XRD, Rigaku, Miniflex 600, 加速电压 30 kV, Cu K_α 为辐射源, λ=1.541 8 Å)对所有样品进行了晶相鉴定。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2010)表征多孔玻璃和量子点玻璃的微观结构。采用配备氙灯、375 nm

脉冲激光光源和积分球的荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS920), 测试了光致发光光谱(PL)、光致激发光谱(PLE)、荧光衰减曲线和量子效率(QY)。采用快速高精度光电测试系统(HAAS-2000, 远方光电)测试玻璃陶瓷白光 LED 的光电性能。

2 结果与讨论

图 2 为所制备 PG 玻璃典型微观形貌的 TEM 照片。从图 2 可见许多纳米级的孔洞。PG 玻璃的制备技术目前已较为成熟, 其成孔原理为: 将制得的硅硼酸盐母体玻璃在稍高于玻璃转变温度条件下热处理一定的时间, 使玻璃产生纳米尺度的分相; 利用酸浸析, 溶解其中的富碱硼酸盐相, 而富硅相则得以保留, 从而形成纳米级孔洞; 通过调节热处理的温度和时间可控制后续酸浸析造成孔径的尺寸; 采用进一步碱洗, 则可以清除在富硅相骨架的刚性孔隙中堆积的硅胶状物, 从而达到扩孔的目的^[10]。

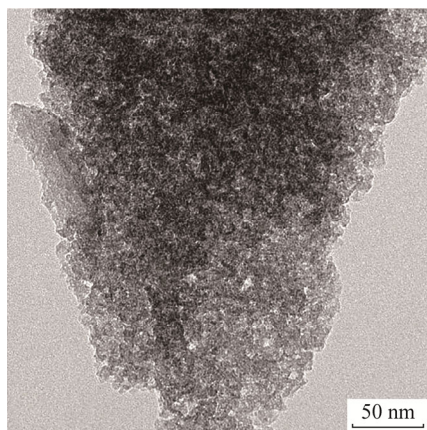
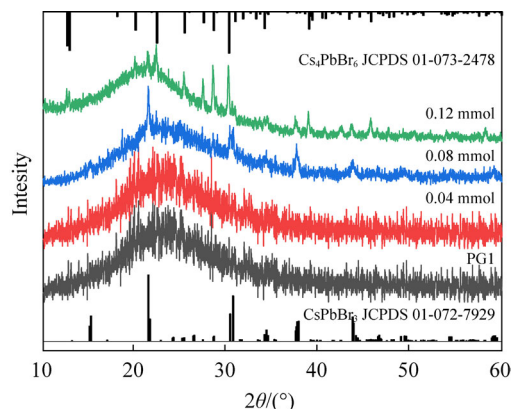


图 2 制备的多孔玻璃的典型 TEM 照片

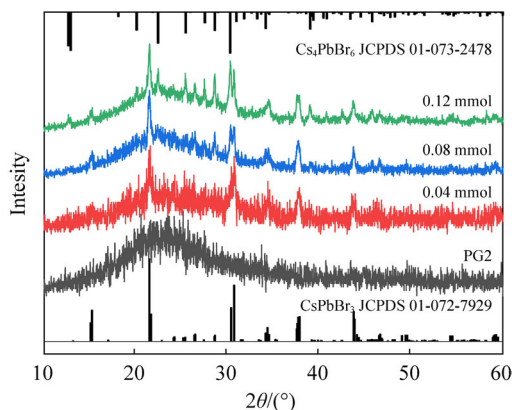
Fig. 2 Typical TEM morphology of the prepared porous glass

本工作中 CsPbBr₃ 量子点非事先合成。将等比例的 CsBr 和 PbBr₂ 溶于水后, 加入 PG 粉体, Cs⁺、Pb²⁺、Br⁻会吸附于 PG 玻璃孔道中; 蒸干水溶液后, CsPbBr₃ 发生过饱和析晶, 但由于吸附水的存在, 在紫外光激发下复合材料的发光非常微弱; 而后, 将混合物置于 CsPbBr₃ 熔点温度 580 °C 煅烧, 吸附水脱离, CsPbBr₃ 历经熔融、重结晶, 形成 CPB-PG 复合材料, 此时可观察到明亮的绿光发射。图 3 为 3 种 PG 玻璃及相应 CPB-PG 的 XRD 谱。由图 3 可见, PG 玻璃均呈现典型的非晶馒头峰, 而 CPB-PG 除了具有非晶鼓包的特征外, 还显示出尖锐的晶体衍射峰。固定 $n(\text{CsBr}):n(\text{PbBr}_2)=1:1$ 投料比(摩尔比), 改变它们的投料量(0.04, 0.08, 0.12 mmol), 析出的晶体物相会有所不同。投料量小于 0.08 mmol 时, 析

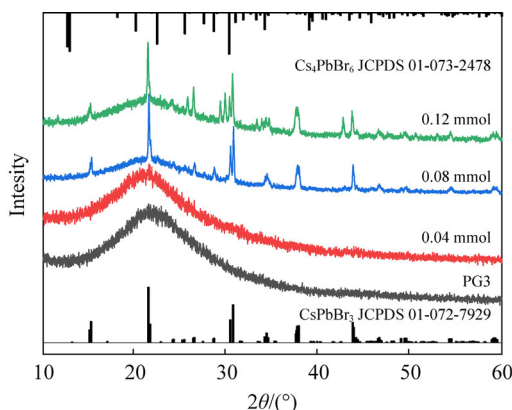
出的晶相为正交相 CsPbBr₃(JCPDS 01-072-7929); 当提高投料比至 0.12 mmol 时, 除了析出正交相 CsPbBr₃ 以外, 还存在明显的 Cs₄PbBr₆(JCPDS 01-073-2478)杂相。可以推断, 杂相的生成是因为过量的钙钛矿组分聚集在多孔玻璃表面而非在孔道中, 于高温煅烧下因组分挥发的差异度不同而造成的



(a) PG1 glass and CPB-PG1 composite



(b) PG2 glass and CPB-PG2 composite



(c) PG3 glass and CPB-PG3 composite

In each figure, XRD patterns of CPB-PG composite samples prepared with fixed $n(\text{CsBr}):n(\text{PbBr}_2)=1:1$ feeding ratio but changing feeding amount (0.04mmol, 0.08mmol, 0.12mmol) were provided.

图 3 不同 PG 玻璃及相应 CPB-PG 复合材料的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of different PG glass and corresponding CPB-PG composites

(表面挥发更显著, 更容易偏离化学计量比)。据此, 在后续实验中, 固定投料量为 0.08 mmol。

图 4 为基于 PG1、PG2、PG3 玻璃制备的 CPB-PG 复合材料微观形貌的 TEM 照片。所有样品均可观察到玻璃基体中弥散分布着纳米颗粒。由图 4a、图 4c、图 4e 插图可见, 3 种复合材料中析出的纳米晶的平均粒径分别为 6.5、10.6 nm 和 15.6 nm。相应样品的高分辨透射电镜照片分别呈现于图 4b、图 4d 和图 4f 中, 均可观察到二维晶格条纹; 对选定区域进行快速 Fourier 变换, 可见对应的衍射图案花样(插图)。由图 4b 可见, 二维晶格条纹可分别对应于

CsPbBr₃ 的(400)和(232)晶面, 测量二者晶面夹角 57.0°与理论值 58.7°接近, 表明衍射花样标定准确。类似地, 图 4d 中可观察到(023)和(221)晶面, 测量二者晶面夹角 76.3°与理论值 72.7°接近; 从图 4f 可观察到(024)和(211)晶面, 测量二者晶面夹角 91.8°, 与理论值 89.8°接近。透射电镜分析结果进一步证明了 CsPbBr₃ 纳米晶在多孔玻璃中成功析出。由图 4b 可见一些纳米颗粒呈现孪晶的特征, 两部分晶体沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系, 孪晶的形成有助于稳定相结构。由图 4d 可见不同取向的晶粒似乎正在凝聚为一个更大的晶粒。

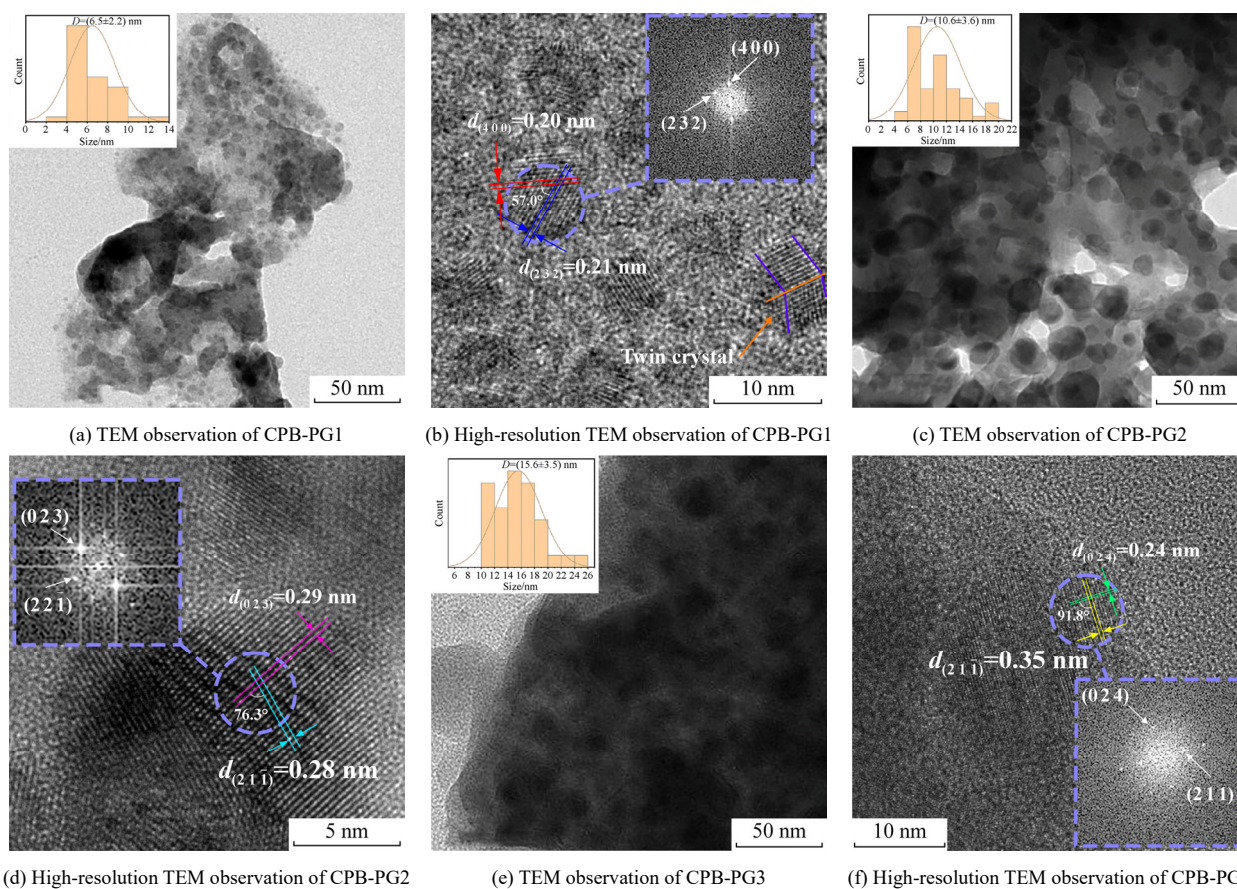


图 4 样品的 TEM 观察和粒径分布统计(插图); 以及相应的高分辨透射电镜观察和选定区域的快速 Fourier 变换照片(插图)
Fig. 4 TEM observations of samples (Insets show the corresponding particle size distribution histograms) and corresponding High-resolution TEM observation (Insets show the fast Fourier transform patterns for the selected regions)

CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品的光致激发和发射光谱如图 5a~图 5b 所示。在 365 nm 紫外光激发下, 3 个样品的发射光谱均呈现窄带绿光发射, 发光峰值位置随析出 CsPbBr₃ 量子点的尺寸增加而逐渐红移: 514 nm→527 nm→532 nm, 该现象与量子限域效应有关。其中, CPB-PG2 样品的半峰全宽(FWHM)最窄, 仅为 18 nm。监测各个样品最强发射峰所测得的激发光谱显示, 样品可被紫外光

或蓝光激发; 而且, 随着量子点尺寸的增大, 紫外光波段的激发会更为有效。针对 CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品进行了荧光动力学分析, 如图 5c 所示。样品的荧光衰减曲线可被式(1)双指数函数很好地拟合:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

其中: t 为衰减时间; $I(t)$ 是衰减时间 t 时样品的荧

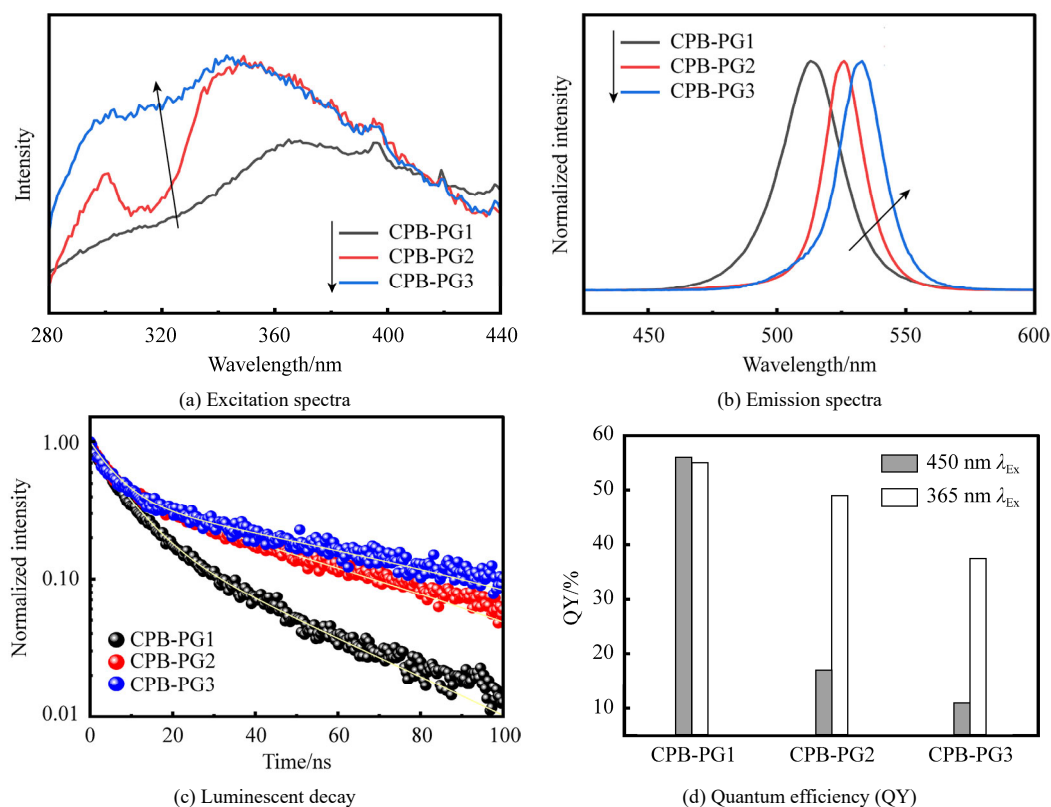


图 5 CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品的光致发光光谱(监测发射波长: 514 nm; 527 nm; 532 nm)、光致发射光谱(激发波长: 365 nm)、荧光衰减曲线和荧光量子效率

Fig. 5 Excitation spectra (Monitoring emission wavelength: 514 nm; 527 nm; 532 nm), emission spectra (Excitation wavelength: 365 nm), luminescent decay, and measured quantum efficiency of the CPB-PG1, CPB-PG2, and CPB-PG3 samples

光强度; A_1 和 A_2 为常数; τ_1 和 τ_2 分别为指数快衰减分量和指数慢衰减分量对应的寿命。样品的平均寿命 τ_{ave} 可由式(2)求得:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

如表 1 所示, 对于 CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品, τ_1 分别为 7.57、6.50、6.50 ns, 随量子点尺寸增加有减小的趋势; τ_2 分别为 32.48、50.12、81.71 ns, 随量子点尺寸增大而显著增加; 相应地, τ_{ave} 分别为 21.56、43.34、73.24 ns。值得注意的是, 快衰减分量 τ_1 与文献中报道的胶体 CsPbBr₃ 量子点的寿命(5~10 ns)接近, 可归属于受非辐射弛豫过程影响的激子复合荧光跃迁过程^[11]。慢衰减分量 τ_2 的存在使荧光衰减发生延迟, 可归因于浅陷阱能级对载流子的捕获作用, 捕获的载流子从浅陷阱能级中逐渐释放而后复合发光, 致使发光延迟^[12]。在许多类型的半导体量子点中都观察到了与浅陷阱相关的延迟激子发射现象^[13-15]。本实验中, 随着量子点尺寸增加, τ_1 有降低的趋势, 表明导致荧光非辐射弛豫的缺陷的数量可能有所增加; 与此同时, τ_2 增加, 表明相关的浅陷阱能级缺陷也

有所增加。所描述的 2 类缺陷可能是一种, 也可能不是一种, 具体还有待深入研究。可以推断, CsPbBr₃ 在大尺寸孔径的 PG 玻璃中熔融重结晶时, 量子点组分可能更容易通过孔道挥发出去, 从而引起更多的空位型缺陷。

表 1 CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品荧光衰减寿命的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of fluorescence attenuation lifetime of CPB-PG1, CPB-PG2 and CPB-PG3 samples

Sample	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ_{ave}/ns
CPB-PG1	2 762.59	7.57	824.68	32.48	21.56
CPB-PG2	1 640.46	6.50	1 155.98	50.12	43.34
CPB-PG3	810.37	6.50	507.93	81.71	73.24

A_1 and A_2 are pre-exponential factors; τ_1 and τ_2 are lifetimes for the fast and slow exponential decay components.

对不同样品在 365 nm 和 450 nm 激发光下的 PLQY 进行了测试, 如图 5d 所示, 在 450 nm 蓝光激发下, CPB-PG1、CPB-PG2 和 CPB-PG3 样品的 PLQY 分别为 56%、17%、10%; 当用 365 nm 激发光激发时, 3 个样品的 PLQY 分别为 56%、49%和 38%。PLQY 随 CsPbBr₃ 量子点尺寸的增加而降低,

很可能是由于缺陷数量增加所致,这与荧光动力学分析的结果吻合。

对样品的热稳定性也进行了初步评估。经过 20~200 °C 冷热循环后, CPB-PG1 样品的荧光积分强度保持在原有强度的 60% 左右, 且其发光峰位置没有明显变化, 热稳定性相对较好; 而其他 2 个样品的荧光积分强度只剩初始荧光积分强度的 20% 左右, 并且发光峰出现了明显的偏移。由于多孔玻璃的孔道是开放的, 量子点还是能够与空气接触。大孔道样品的开放性更大, 生成的量子点更易于空气

接触, 导致其热稳定性下降。在后续实验中, 可以采用封孔策略来进一步提高材料的热稳定性。

对于液晶背光显示应用, 理想绿光转换材料的发射波长应位于 525~535 nm, FWHM 需低于 25 nm^[7]。CPB-PG1、CPB-PG2、CPB-PG3 在 CIE 1931 色度空间对应的颜色坐标, 如图 6a 所示, 分别为 (0.086, 0.711)、(0.142, 0.782)、(0.178, 0.756), 逐渐向深绿色方向移动, 其中 CPB-PG2 样品的色坐标最为接近标准 Rec. 2020 标准定义下的绿色坐标 (0.170, 0.797)。将上述 3 个样品分别与 InGaN 450 nm

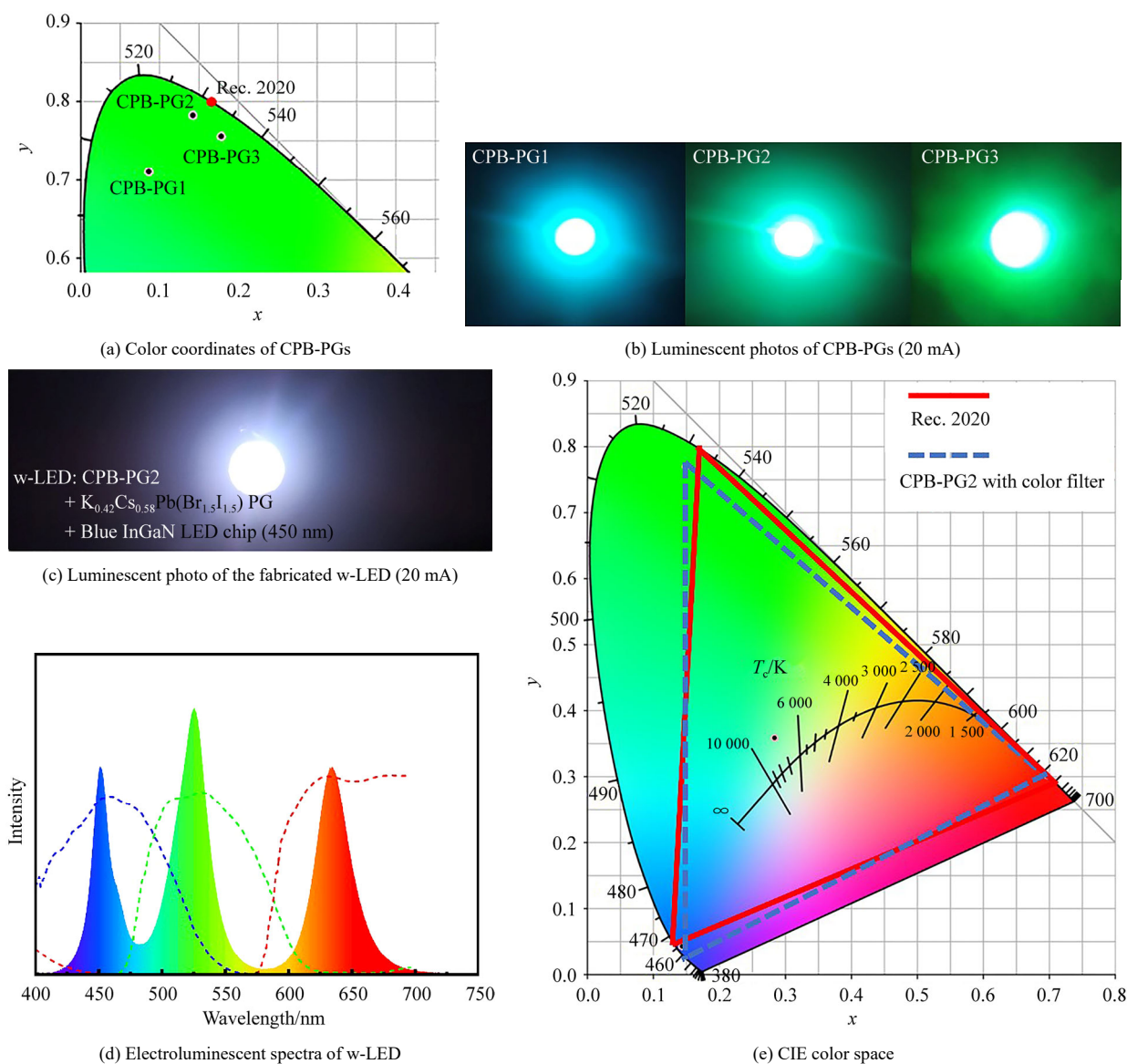


图 6 CPB-PG 样品在 CIE 1931 色度空间中的颜色坐标(标注出 Rec. 2020 理想绿光坐标以便于比较), 以及由之制成的绿光 LED 和白光 LED 器件的发光照片、电致发光光谱(同时绘制出 RGB 三色滤波片的透射光谱, 用虚线表示)、以及经 RGB 滤光片滤光后计算的色域范围(Rec.2020 标准也绘制于图中, 便于比较)

Fig. 6 Color coordinates of the CPB-PGs in CIE 1931 color space (Ideal green color coordinate of Rec. 2020 is also denoted for easy comparison), corresponding luminescence photos of the made green/white LED based on CPB-PGs, as well as the electroluminescent spectrum and calculated color gamut filtered by RGB color filters (Transmission spectra of RGB color filters and the color gamut of Rec. 2020 are also plotted for comparisons)

蓝光 LED 芯片耦合, 构建绿色发光器件。在 20 mA 电流驱动下, 其发光颜色也逐渐从淡绿色转变为深绿色, 发光均十分明亮(见图 6b)。为进一步验证高纯绿色发光 CPB-PG 用于 w-LED 应用的实际性能, 将 FWHM 最窄的 CPB-PG2 样品与课题组之前制备的一种红光发射 $K_{0.42}Cs_{0.58}Pb(Br_{1.5}I_{1.5})$ 量子点玻璃粉^[12]以及硅胶混合后, 涂覆在 InGaN 450 nm 蓝光 LED 芯片表面, 构建 w-LED 原型器件。如图 6c 所示, 经优化 2 种红绿荧光材料的相对质量比后, 20 mA 电流驱动下, w-LED 器件的发光颜色可接近白光。所构建 w-LED 的电致光谱显示出 3 个独立的窄峰宽蓝、绿、红发射带, 光通量为 1.58 lm, 光效 30 lm/W, 相关色温(CCT)为 7710 K, 显色指数(CRI)为 75.8, 色坐标(0.284, 0.358)。经商用滤光片滤光后, 三色 RGB 颜色坐标分别为(0.699, 0.301)、(0.146, 0.774)、(0.145, 0.041), 于 CIE1931 色度空间内中形成一个三角形, 可以覆盖约 96% 的 Rec. 2020 标准色域。

3 结论

以多孔玻璃为模板, 通过卤化物盐溶液浸渍多孔玻璃粉, CsPbBr₃ 加热熔融、冷却原位重结晶生长的方法, 制备了 CPB-PG 复合材料。改变不同的热处理、酸浸析和碱洗工艺条件, 调控多孔玻璃孔径尺寸, 诱导析出不同粒径的 CsPbBr₃ 量子点。制得的 CsPbBr₃ 量子点玻璃粉呈窄带绿光发射, 半峰宽最窄仅为 18 nm, 紫外激发下量子效率最高可达 56%。荧光动力学分析表明, CPB-PG 中存在结构缺陷, 影响其荧光性能。构建的 w-LED 原型器件可以覆盖约 96% 的 Rec. 2020 标准色域, 初步证明了在 LCD 背光显示的应用潜力。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] YANG G L, FAN Q S, CHEN B K, et al. Reprecipitation synthesis of luminescent $CH_3NH_3PbBr_3/NaNO_3$ nanocomposites with enhanced stability[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(48): 11387–11391.
- [3] 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.
- [4] ZHANG L Q, LIN H, WANG C Y, et al. A solid-state colorimetric fluorescence Pb^{2+} -sensing scheme: Mechanically-driven CsPbBr₃ nanocrystallization in glass[J]. Nanoscale, 2020, 12(16): 8801–8808.
- [5] YANG C B, ZHUANG B, LIN J D, et al. Ultrastable 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.
- [6] TONG Y, WANG Q, MEI E R, et al. One-pot synthesis of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)@ zeolite: a potential material for wide-color-gamut backlit displays and upconversion emission[J]. Adv Opt Mater, 2021, 9(11): 2100012.
- [7] ZHANG Q G, SUN X C, ZHENG W L, et al. Band gap engineering toward wavelength tunable CsPbBr₃ nanocrystals for achieving rec. 2020 displays[J]. Chem Mater, 2021, 33(10): 3575–3584.
- [8] ZHANG Q G, ZHENG W L, WAN Q, et al. Confined synthesis of stable and uniform CsPbBr₃ nanocrystals with high quantum yield up to 90% by high temperature solid-state reaction[J]. Adv Opt Mater, 2021, 9(11): 2002130.
- [9] HAN Y H, SUN J Y, 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.
- [10] ENKE D, JANOWSKI F, SCHWIEGER W. Porous glasses in the 21st century—A short review[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2003, 60(1–3): 19–30.
- [11] HUANG S Q, WANG B, ZHANG Q, et al. Postsynthesis potassium-modification method to improve stability of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(6): 1701106.
- [12] LV X J, LIN H, XU J, et al. K⁺-doping-induced highly efficient red emission in CsPb(Br,I)₃ quantum dot glass toward Rec. 2020 displays[J]. Opt Lett, 2022, 47(6): 1431–1434.
- [13] RABOUW F T, KAMP M, VAN DIJK-MOES R J A, et al. Delayed exciton emission and its relation to blinking in CdSe quantum dots[J]. Nano Lett, 2015, 15(11): 7718–7725.
- [14] GAO Y, PENG X G. Photogenerated excitons in plain core CdSe nanocrystals with unity radiative decay in single channel: The effects of surface and ligands[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(12): 4230–4235.
- [15] ZHANG H, YANG Z, ZHAO L, et al. Long persistent luminescence from all-inorganic perovskite nanocrystals[J]. Adv Opt Mater, 2020, 8(18): 2000585.

In-situ Growth of Green-Emissive CsPbBr₃ Quantum Dots with High Color Purity in Porous Glass Powder

LIN Hang, LV Xuejie, GAO Peng, WANG Yuansheng

(Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Extended Abstract

Due to high fluorescence quantum efficiency (PLQY) and narrow half-peak full width (FWHM), all-inorganic CsPbBr₃

perovskite quantum dots are considered to be ideal green light conversion materials for use in white light emitting diode (w-LED) backlight display sources. Perovskite quantum dots glass, possessing excellent luminescence properties of quantum dots and physical/chemical stability of glass, has attracted wide attention. However, during its preparation process, serious component volatilization would occur since the melting temperature of Cs-Pb-X glass is as high as 1 000 °C, and it is difficult to control grain size and distribution; therefore, the experimental repeatability becomes a problem. The currently reported CsPbBr₃ quantum dot glass is still difficult to achieve a peak wavelength close to the Rec.2020 standard of 525–535 nm high-purity green narrow band luminescence.

In this work, based on an in-situ growth method, CsPbBr₃ quantum dots-porous glass composite (CPB-PG for short) was prepared by using porous glass as template. Since the growth of quantum dot is limited by the pore channels of the PG, the composition/structure of the composite material has good controllability. Varying the process conditions of heat treatment for phase separation, acid leaching and alkali washing, the pore size distribution of CsPbBr₃ quantum dots in CPB-PG can be manipulated. The maximum full width at half maxima (FWHM) of CPB-PG is merely 18 nm, enabling ultra-pure green light emission that is essential for wide-gamut backlight display (the color coordinates get close to the Rec.2020 standard). A white light-emitting diode (LED) prototype device was constructed by coupling green CPB-PG, red K_{0.42}Cs_{0.58}Pb(Br_{1.5}I_{1.5}) quantum dot glass powders and InGaN blue chip; upon driven at 20 mA current, the device yields white light with luminous efficacy of 30 lm/W, correlated color temperature of 7 710 K, color rendering index of 75.8, and covering 96% color gamut under the Rec.2020 standard.

Methods The composition of the parent glass is 69SiO₂-24B₂O₃-7Na₂O. The prepared parent glass is heat treated at a temperature slightly higher than glass transition temperature for a certain time to produce nanoscale phase separation. The alkali-rich borate phase was dissolved by acid leaching, while the silicon-rich phase was retained, thus forming nanoscale pores. The size of pore size caused by acid leaching can be controlled by adjusting the temperature and time of heat treatment. By further alkali washing out, the silica material accumulated in the rigid pores of the silicon-rich phase skeleton can be removed, so as to expand the volumes of pores. CsPbBr₃ quantum dots are not synthesized in advance. CsBr and PbBr₂ are dissolved in water, and then add PG powder. Cs⁺, Pb²⁺, Br⁻ will be adsorbed in the PG glass channels. After drying the aqueous solution, CsPbBr₃ underwent in-situ crystallization in the pore channels to obtain the CPB-PG composite.

Results and discussion XRD analyses demonstrate the precipitation of CsPbBr₃ nanocrystals from glass matrix. The crystalline phase is dependent on the feeding amount of CsBr and PbBr₂. When the feeding amount gets higher than 0.12 mmol, the Cs₄PbBr₆ impurity phase will precipitate out. Careful TEM analyses were performed to reveal the microstructural features of the precipitated CsPbBr₃ nanocrystals. Interestingly, one can see some twin crystals, *i.e.*, two crystals form a mirror-symmetric orientation relationship along a crystal plane. The formation of twins helps to stabilize the phase structure. The crystal size of CsPbBr₃ gradually increases in the following the sequence: CPB-PG1<CPB-PG2<CPB-PG3.

With the increase of crystal size, the luminescence peak redshifts: 514 nm→527 nm→532 nm, which is related to the quantum confinement effect. The half-peak full width (FWHM) of CPB-PG2 sample is the narrowest, merely 18 nm. The luminescent dynamical studies reveal that the luminescent decay curves can be well fitted by the double exponential function of equation, where the fast (τ_1) and slow (τ_2) lifetime components can be determined. τ_1 gets close to the lifetime of colloidal CsPbBr₃ quantum dots reported in the literature (5–10 ns), and can be attributed to the exciton recombination fluorescence transition process affected by non-radiative relaxation process. τ_2 results in the delay of fluorescence decay, which can be attributed to the trapping effect of shallow trap level. It was found that with the increase of crystal size, τ_1 tends to decrease, indicating that the number of defects leading to fluorescence non-radiative relaxation may increase; meanwhile, τ_2 increases, indicating that the associated shallow trap level defects also increase. It can be inferred that when CsPbBr₃ melted and recrystallized in PG glass with large pore size, the quantum dot components may be more easily volatilized through pores, resulting in more vacancy defects.

Benefiting the narrow FWHM of CPB-PG2, the CIE coordinate of (0.142, 0.782) gets close to the green coordinates defined by the standard Rec. 2020 standard (0.170, 0.797). Upon coupling the glass with blue LED chips, the electroluminescence is very bright. In order to verify the potential application of CPB-PG for w-LED, the CPB-PG2 powders, K_{0.42}Cs_{0.58}Pb(Br_{1.5}I_{1.5}) quantum dots glass powder and silica gel were mixed together, and then coated on the surface of InGaN 450 nm blue LED chip, whereupon w-LED prototype device was constructed. The constructed W-LED yields luminous flux of 1.58 lm, luminous efficiency of 30 lm/W, CCT of 7 710 K, CRI of 75.8, color coordinates of (0.284, 0.358), and covering 96% color gamut under the Rec. 2020.

Conclusions Using porous glass as template, CPB-PG composites were prepared by impregnating porous glass powder in halide salt solution, CsPbBr₃ nanocrystals in-situ precipitate out in the pore channels during the succeeding heating and cooling processes. The crystal size of CsPbBr₃ can be adjusted by varying the pore size of porous glass under different heat treatment, acid leaching and alkali washing conditions. The prepared CPB-PG composite emits green light in a narrow band with a FWHM of 18 nm, corresponding to a quantum efficiency of 56%. Fluorescence kinetic analysis revealed that there are structural defects in CPB-PG, greatly affecting the fluorescence properties. The constructed w-LED prototype device can cover approximately 96% color gamut under the Rec. 2020 standard, demonstrating a potential application in LCD backlight displays.

Keywords perovskite quantum dots; glass ceramics; crystallization; white light-emitting diode; photoluminescence