

玻璃微区钙钛矿纳米晶发光调控与应用

阮 超^{1,2}, 孙 轲², 李昕阔^{1,2}, 邱建荣³, 谭德志²

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310058; 2. 之江实验室, 杭州 311121; 3. 浙江大学光电科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 钙钛矿纳米晶玻璃由于其在可见光波段发光波长可调、超高稳定性、光致发光量子效率高、单色性良好等独特优势, 被广泛应用于光存储、微型发光二极管(Micro-LED)、超高分辨显示等前沿领域。本文探讨了钙钛矿纳米晶的独特光学特性, 综述了近年来通过 B 位取代、热处理和玻璃组成改性等方法优化钙钛矿纳米晶的晶体质量, 进而提高其量子效率的各项研究。深入分析了热处理、超快激光直写等方式调控钙钛矿晶体组分和发光波长的根本机制。最后总结并展望了钙钛矿纳米晶玻璃在 LED 和光存储等领域的潜在应用和发展前景。

关键词: 钙钛矿; 纳米晶玻璃; 优化量子效率; 调控发光波长; 光存储; 发光二极管显示

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2643-16

网络出版时间: 2024-05-15



近年来, 金属卤化物钙钛矿纳米晶由于其光谱可调谐、单色性好、光致发光量子效率高等特性, 成为在太阳能电池、微型发光二极管(Micro-LED)、高分辨显示、光电探测器等领域的应用热点^[1-4]。典型的全无机卤化物钙钛矿结构式为 ABX_3 ($A=Cs, B=Pb, X=Cl, Br, I$), 其结构见图 1a, 每个 Pb 被 6 个 X 包围, 形成 PbX_6 八面体, 三维网络由八面体的顶点互相连接形成, 而 Cs 位于由这些八面体构成的空间中。根据第一性原理计算的能带结构可知其为典型的直接带隙半导体, 理论上具有高的光致发光量子效率, 这与相关报道的一致^[5-6]。

虽然钙钛矿纳米晶因其在光电领域的巨大潜力受到广泛关注, 但钙钛矿晶体的结构不稳定性仍是它在实际应用中的挑战之一。许多研究表明稳定透明的玻璃基质是一种紧密包裹钙钛矿纳米晶的理想材料, 其稳定的物理化学性质可以防止纳米晶受到环境中水、热、光等因素的影响而失效^[7-8]。因此, 研究者经过热处理成功使 $CsPbBr_3$ 在磷酸盐玻璃中析出, 保证了纳米晶的热稳定性, 并调谐了发光光谱^[9]。但是同时, 由于玻璃基质的紧密包裹,

不能像溶液系统中可直接对纳米晶进行修饰和表面钝化, 这进一步阻碍了对纳米晶的调控。在此基础上, 为提高稳定性和光学性能, 后续的研究从不同角度对钙钛矿纳米晶玻璃进行调控。其一, 选择合适玻璃体系如硼硅酸盐玻璃、硼锆酸盐玻璃等^[10-11], 利用玻璃网络的包裹作用来保护纳米晶; 其二, 通过改变玻璃组分、选择合适的掺杂如稀土 Eu 等元素改善钙钛矿纳米晶玻璃的析晶行为^[12]; 其三, 通过引入 B 位阳离子取代 Pb 来提高相稳定性和调谐带隙^[13]; 其四, 完善热处理工艺提高量子效率并调控发光波长^[14]; 其五, 利用超快激光脉冲时间极短、超高场强、高峰值功率、高重频的优点, 通过改变激光参数实现精准调控玻璃微区纳米晶的发光性能^[15]。钙钛矿纳米晶玻璃具有良好的稳定性, 同时能够保持其发光光谱范围广泛并可调以及发射峰窄而亮的特点(见图 1d), 如今已成为显示领域、LED 器件以及光信息存储等行业中的研究重点。

本文综述了提高 $CsPbX_3$ 钙钛矿纳米晶玻璃光致发光量子效率的策略, 包括通过 B 位取代提高晶体稳定性、热处理钝化表面缺陷和玻璃网络结构调

收稿日期: 2024-01-26。 修订日期: 2024-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金(62275233)。

第一作者: 阮 超(2001—), 男, 博士研究生。

通信作者: 谭德志(1986—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-01-26. Revised date: 2024-02-14.

First author: RUAN Chao (2001—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 12326111@zju.edu.cn

Correspondent author: TAN Dezhi (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wctdz@zju.edu.cn

控来提高量子效率。系统阐述了通过在稳定的玻璃基质中调控钙钛矿纳米晶组分及尺寸的方法,进一步调控纳米晶的光致发光波长。最后,总结并展望

了钙钛矿纳米晶玻璃在光存储、LED、显示、光催化等领域的实际应用,并拟提出在玻璃体系中研究钙钛矿纳米晶的新思路。

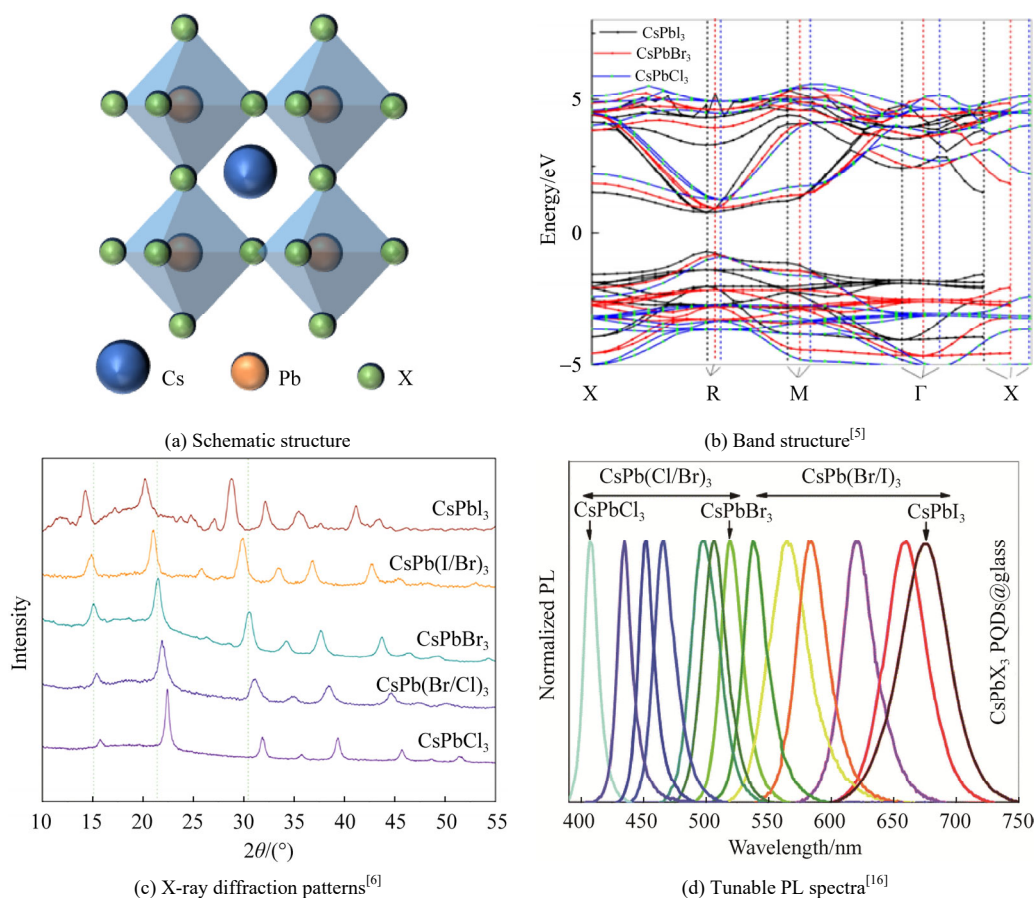


图1 CsPbX₃ 钙钛矿的结构示意图、能带结构^[5]、X射线衍射谱^[6]、可调谐的光致发光光谱(PL)^[16]

Fig. 1 CsPbX₃ perovskite's schematic structure, band structure^[5], X-ray diffraction patterns^[6] and tunable photoluminescence (PL) spectra^[16]

1 玻璃微区钙钛矿纳米晶的发光调控

1.1 量子效率的提升

相较于胶体 CsPbX₃ 纳米晶,玻璃基质赋予了 CsPbX₃ 纳米晶更高的稳定性,被包裹的钙钛矿纳米晶对恶劣环境拥有更好的耐受性。然而,钙钛矿纳米晶玻璃在实际中的应用仍受到一些问题的限制。与胶体中的 CsPbX₃ 纳米晶相比,玻璃中的 CsPbX₃ 纳米晶尺寸分布较为不均匀,玻璃基体的紧凑网络结构使得 Cs⁺、Pb²⁺、X⁻ 的扩散变得困难,限制了纳米晶的原位生长和结晶。而且考虑到玻璃中的稀释效应、纳米晶或玻璃界面缺陷和本征缺陷(空位或间隙离子等),都导致 CsPbX₃ 纳米晶玻璃的光致发光量子产率较低^[3, 17]。故如何提高光致发光量子效率,是玻璃微区 CsPbX₃ 纳米晶走向实际应用重要的一环。在此基础上,本章总结了通过 B 位取代、热处

理、玻璃网络结构调控 3 种方式优化钙钛矿纳米晶玻璃的量子效率。

1.1.1 B 位取代 铯铅卤化物钙钛矿的局限性之一是 Pb 的毒性,选择合适的 B 位取代离子可以降低 Pb 的含量,并能够提高钙钛矿纳米晶的稳定性。Pb 在铅基卤素钙钛矿中具有关键作用,不同取代离子对纳米晶的影响是复杂多样的,少量的 B 位离子取代也会影响材料带隙和激子的辐射通道^[18]。B 位离子取代 CsPbX₃ 的过程如图 2a 所示。研究表明,在钙钛矿量子点表面通常含有非键合的铅原子 Pb⁰,这些原子构成了大量的非辐射复合中心,这会引起激发态光电子以非辐射复合的形式释放能量,最终导致量子点荧光效率的下降。针对这一问题,通过添加 SrBr₂ 使 Sr 离子部分取代 Pb 离子的方式可以很大程度的降低量子点表面的未成键的 Pb 原子。同时, Sr 离子会钝化表面缺

陷, 进一步提高 CsPbBr₃ 纳米晶玻璃的量子效率。但是随着 Sr 离子取代程度的提高量子效率反而下降, 这归因于基质中 Pb²⁺ 的离子浓度过低, 无法支持纳米晶的进一步生长。因此, Sr 浓度高的玻璃纳米晶尺寸小且浓度低, 导致发光效率低^[19-20]。

Mn 的引入能诱导钙钛矿纳米晶发生有效能量转移, 从而提高量子效率。当适量的 Mn 添加到带隙较大的 CsPbCl₃ 和 CsPb(Cl/Br)₃ 纳米晶中时, 因为

钙钛矿纳米晶的导带能量高于 Mn²⁺ 的导带能量, CsPbX₃ 主体会向 Mn 能级发生正向的有效能量转移, 故 CsPbCl₃ 的量子效率随着 Mn 浓度的增加而提高, Mn 对激子发光有增强作用^[21]。而当 Mn²⁺ 的浓度进一步增加时, Mn²⁺ 之间的平均距离减小, 钙钛矿纳米晶体中 Mn²⁺ 对之间的相互作用, 以及 Mn²⁺ 与钙钛矿纳米晶的弱耦合导致量子效率降低^[22]。故选择合适的 Mn²⁺ 浓度是调控量子效率的重要步骤。

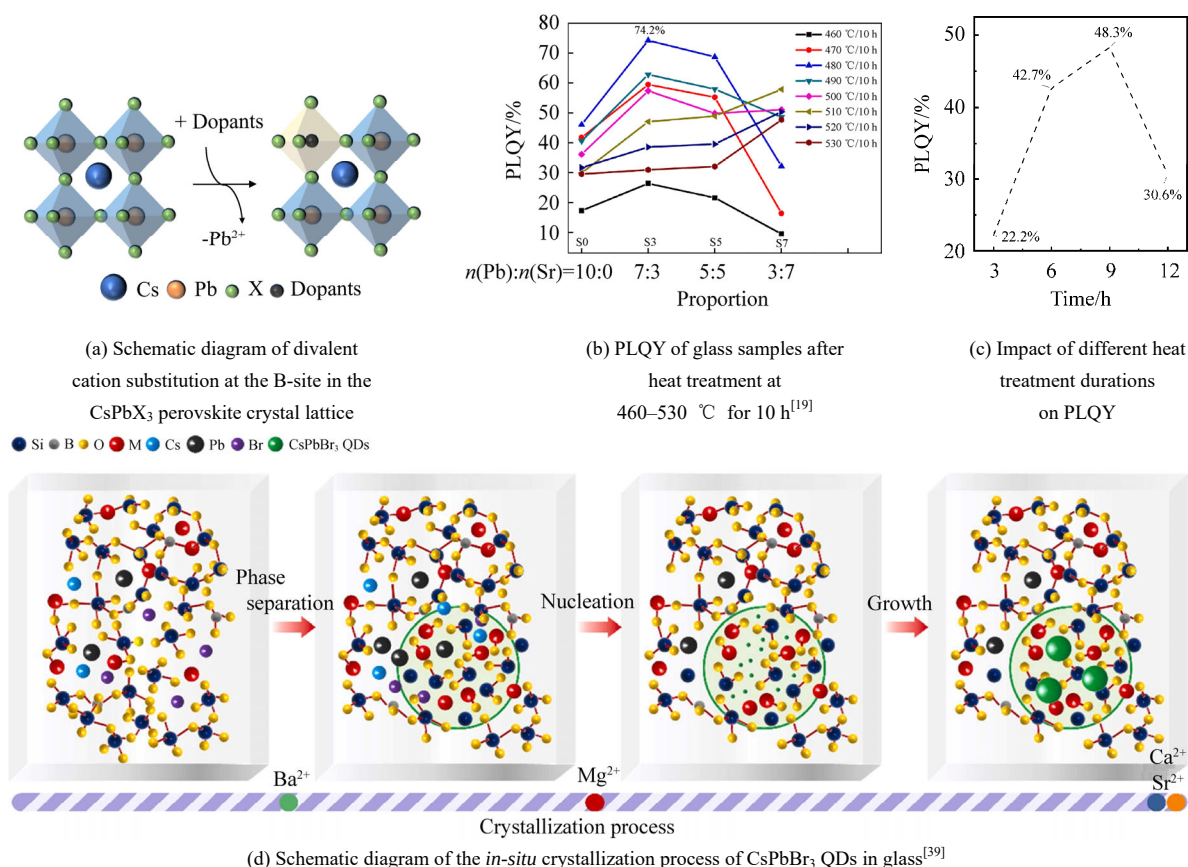


图 2 CsPbX₃ 钙钛矿晶格 B 位取代二价阳离子的示意图、玻璃样品在 460~530 °C 热处理 10 h 的量子效率(PLQY)^[19]、不同热处理时间对 PLQY 的影响、CsPbBr₃ 纳米晶在玻璃中的原位结晶过程示意图^[39]

Fig. 2 Schematic diagram of divalent cation substitution at the B-site in the CsPbX₃ perovskite crystal lattice, photoluminescence quantum yield (PLQY) of glass samples after heat treatment at 460–530 °C for 10 h^[19], impact of different heat treatment durations on PLQY, and schematic diagram of the *in-situ* crystallization process of CsPbBr₃ QDs in glass^[39]

稀土离子的 B 位取代与 Mn 的引入有着相同的原理, 因其丰富的电子能级、长寿命的激发态和大量的能级跃迁通道, 具有优异的光学性质, 被广泛应用于荧光材料领域^[23-25]。在此基础上, 通过常规熔融淬火法将 Eu 取代 CsPbBr₃ 中的 Pb, 可使得玻璃的量子效率提升, 当 Eu³⁺ 含量为 1.2% (摩尔分数) 时, CsPbBr₃ 纳米晶的量子效率从 9% 提高到 17%, 这表明通过优化玻璃中 Eu³⁺ 的取代浓度可以有效增强发光强度^[26]。多种稀土离子取代同样可以调控玻璃的发光性能。在硼硅酸盐 CsPbBr₃ 纳米晶玻璃

体系中同时加入 Eu³⁺ 和 Tm³⁺ 取代 Pb²⁺, 且通过 500 °C/15 h 相同的热处理后, 取代前后玻璃的量子效率分别为 84.61% 和 96.75%, 证明稀土离子 Eu³⁺ 和 Tm³⁺ 的取代提高了量子产率^[27]。

1.1.2 热处理 在玻璃中析出钙钛矿纳米晶的过程在本质上与湿法化学合成过程中溶液析出晶体的机制相似^[28]。玻璃的网络结构可以视为在环境动力学条件下冻结的过冷液体, 在此环境中, Cs⁺、Pb²⁺ 和 X⁻ 等晶体离子在动力学上亚稳定地嵌入于玻璃相中^[29]。而通过合适热处理过程可以促

使玻璃结构逐渐松弛, 降低了玻璃网格的能量势垒, 极大程度提高了钙钛矿离子跨越势垒并富集的能力, 最终在降温的过程形成了钙钛矿纳米晶。故除了选择 B 位取代, 选择恰当的热处理工艺同样能够提高量子效率。

从图 2b 可见, 在相同取代条件和热处理时间, 量子效率随着温度的升高呈现先增后减的趋势。这是因为纳米晶在玻璃中的生长通常被描述为扩散控制过程, 这一过程强烈依赖于前驱体离子的扩散率和初始浓度。低温热处理下离子扩散速率慢, 较低的纳米晶浓度导致了较低的量子效率。随着热处理温度的升高, 离子扩散速率增加, 有利于晶体的生长, 从而提高了量子效率。然而, 在过高的温度下, 纳米晶的尺寸会继续增长, 较大的纳米晶具有足够的迁移空间和较低的复合率。此外, 随着玻璃中纳米晶前驱体离子的耗尽, 钙钛矿晶体表面出现的大量空位和悬挂键缺陷将增加非辐射跃迁的几率, 导致其发光效率的降低^[19–20]。

同时, 钙钛矿纳米晶的晶体质量存在热处理的时间依赖性。随着热处理时间的延长, 钙钛矿纳米晶的数量和尺寸增加, 同时 CsPbX₃ 晶体的表面缺陷得到了修复, 晶体缺陷能级被消除。因此, 激子与表面态之间的相互作用减弱, 从而促进了量子效率的提升^[30]。然而, 较长时间的热处理可能导致纳米晶的聚集, 引起晶粒的过度生长和粗化。根据式(1)^[31]:

$$\sigma_p \approx \frac{2}{3} NVk^4 R^3 (n\Delta n)^2 \quad (1)$$

其中: σ_p 为浊度; N 为晶体的密度; R 和 V 为晶相的半径和体积; n 为晶体的折射率; Δn 为玻璃相与晶相的折射率之差; k 为波矢。当热处理时间较长时, 玻璃中晶体的密度较大, 晶相尺寸进一步增加, 这会增加玻璃的浊度, 使其变得不透明并降低发光强度。

因此, 选择适宜的热处理条件对于保证晶体质量和实现高量子效率至关重要。在所有涉及钙钛矿纳米晶玻璃的研究中, 热处理过程的温度 and 时间的优化都应被充分考虑。对于不同的玻璃体系, 确定最适宜的热处理工艺是实现高效纳米晶合成的关键因素。

1.1.3 玻璃网络结构调控 由于钙钛矿离子的迁移和成键与玻璃的网络结构密不可分^[32], 通过调控玻璃组分来调整玻璃网络结构, 可以影响离子的迁移和聚集, 从而影响钙钛矿的形核生长, 调控钙

钛矿纳米晶玻璃的发光效率。

通过改变 B₂O₃/SiO₂ 的比例调控硼硅酸盐玻璃拓扑结构, 可以探究玻璃的拓扑结构对纳米晶分布及尺寸的影响, 保证了 CsPbX₃ 纳米晶的析出。在一定范围内增加 B₂O₃ 含量, 会导致 BO₄ 四面体单元减少和 BO₃ 三角形单元数量增加, 有助于构建二维玻璃结构, 当三维玻璃网络框架转变为二维层状结构时, 玻璃网络结构的连接性和紧密程度会降低, 促使 Cs⁺、Pb²⁺ 和 X⁻ 在二维玻璃基质中更容易迁移, 有利于析晶和纳米晶的生长。另外, SiO₂ 对网络结构也起到至关重要的作用。低含量 SiO₂ 的玻璃中有较多数量的游离氧, 带负电荷的 BO₄ 难以支撑起玻璃网络结构, 导致 Pb 会与 O 结合作为玻璃框架以稳定拓扑结构, 导致玻璃基质中游离的 Pb²⁺ 减少, 抑制了 CsPbX₃ 纳米晶的形成, 最终降低了玻璃的量子效率^[33–34]。

在基体中引入特定的离子掺杂, 通常被用来调节材料的基本性质。对于钙钛矿纳米晶, 掺杂是一种很好的调控光电性能的手段, 也能对量子效率进行优化提高。许多研究团队都讨论了不同含量 Ag₂O 对钙钛矿纳米晶玻璃的析晶作用。Ag 诱导的表面等离子体共振吸收效应能够导致光子与 Ag 表面电子云产生集体振荡, 增强了特定波段的光子吸收, 引起激发场增强或辐射衰减率增加。实验表明当 Ag⁺ 浓度提高, Ag 纳米粒子之间的相互作用增强, 纳米晶析晶比例增加, 导致玻璃的发光强度增强; 但 Ag 含量增加到一定程度后 Ag 会吸附在纳米晶表面, 结合纳米晶浓度过高造成荧光淬灭, 这使得晶体的量子效率随之减弱^[35–36]。

通过引入适当的掺杂物质, 有利于稳定钙钛矿晶体结构, 同时合适的玻璃组分还可以通过影响玻璃网络结构来促进析晶^[37–38]。Si 等^[39]在硼硅酸盐中分别掺入等量的 MgO、CaO、SrO、BaO, 探究其对纳米晶结晶的影响, 结果表明: 掺杂 Ca 和 Sr 后成功析出 CsPbBr₃ 纳米晶, 量子效率最高为 40.6%; 而 Mg 和 Ba 抑制了这一过程, 含 Mg 和 Ba 的玻璃样品发射强度极弱。SiO₂-MO (M 为 Mg、Ca、Sr、Ba) 体系的结晶过程中相分离有稳定和亚稳不相溶 2 种方式, 与 2 价阳离子的离子电位有关^[40]。Mg、Ca、Sr 的电位大于 1.4, 液相温度以上存在稳定的非混相区, 有利于相分离; 而 Ba 的电位在 1.4~1.0 之间时, 液相线下方存在亚稳不混相区, 相分离困难。这就导致掺杂 BaO 的玻璃在热处理时相分离更难, 抑制了 CsPbBr₃ 纳米晶的

结晶。图 2d 为原位结晶的过程, 在相分离后的结晶和生长步骤与玻璃中的离子迁移率密切相关, 而迁移率与玻璃结构的紧密程度有关。

当掺杂的阳离子的离子场强较强时, 其对玻璃网络结构起连接作用, 最终将导致玻璃的缩聚。而离子场强较弱时玻璃发生解聚。掺入的离子场强较弱的阳离子减少了玻璃网络中阴阳离子生长过程中的有序趋势, 同时增大了玻璃网络结构中阴阳离子之间的距离, 阻止了阴离子密集排列。这种通过调节玻璃体系电场强度和结构紧密程度, 以此影响玻璃形成的阳离子通常被称为“修饰剂”^[41]。Ca 和 Sr 阳离子的离子场强较低, CaO 和 SrO 的加入破坏了网络结构中桥氧键的连接, 导致更多的 BO_4 转化为 BO_3 , 导致玻璃解聚, 而松散的玻璃网络结构为离子迁移提供了足够的空间, 从而促进了 CsPbBr_3 纳米晶在玻璃中的沉积^[42]。离子场强较大的 Mg^{2+} 往往以四面体配位进入, 巩固玻璃网络结构, 导致玻璃缩聚, 加强玻璃网络结构, 从而降低离子的迁移率, 抑制了 CsPbBr_3 纳米晶的成核和生长。另外, 掺杂 CaO 另一个提高量子效率的重要因素是能够通过玻璃网络进行修改, 得到较低熔融温度、钙钛矿纳米晶易成核生长的稳定玻璃^[43]。

相同的离子在玻璃网络中产生的效果和作用原理也不完全相同。ZnO 作为中间材料, 可以作为网络改性剂或网络形成剂。 Zn^{2+} 以八面体的方式配位时, 通过打破不同玻璃网络中的 Sb—O 键、B—O 键、P—O 键或 Si—O 键等进入玻璃网络, 从而使网络结构减弱, 降低了钙钛矿离子的扩散势垒。这个过程中 ZnO 中的 O^{2-} 破坏了局部的对称性, Zn^{2+} 则占据间隙位置, 直接引入了悬挂键和非桥氧。而 ZnO 也可能以 ZnO_4 结构单元的形式参与玻璃网络, 这时 Zn 与 4 个 O 通过共价键的方式结合^[44-46]。随着 ZnO 加入硼硅酸盐玻璃, 玻璃网络结构被破坏, 降低了纳米晶析晶能量势垒, 促进 CsPbI_3 纳米晶的析出, 提高了玻璃的发光强度, 量子效率从未添加 ZnO 时的 1.4% 最大提高至 20.6%^[47]。

氟化物的加入在玻璃制备中也较为常见。其作用机理大致有 2 种: 1) 减弱了玻璃的连通性, 使得玻璃化转变温度降低, 促进析晶, 因为 F 离子可以取代桥氧的位置, 使桥氧变为非桥氧而断裂, 打破紧密的玻璃结构^[16, 48-51]; 2) 金属—氟键相对于金属—氧键的振动能量低, 网络的晶格振动减弱, 热耗散概率降低, 使得 PL 强度和量子效率增强^[52-53]。通过 CaF_2 来调制网络拓扑结构, 对钙钛矿纳米晶

玻璃的线性和非线性光学性质的调谐作用被证实, 引入的金属氟化物网络改性剂对纳米晶的析出和玻璃的光学性能有很大的影响, 量子效率值在最佳条件下可提高 300% 以上^[54]。

传统的玻璃析晶是在热处理条件达到玻璃的结晶温度范围后, 钙钛矿离子可以跨越晶体势垒、并成核和生长^[28]。高温长时的加热对于传统的热处理工艺往往是必需的, 这就加剧了能源的消耗, 然而自结晶玻璃由于避免了耗能的热处理工艺, 近年来被广泛关注并研究。 Li^+ 的掺入可以改变玻璃网络结构, 导致玻璃具有更高的聚集态, 赋予了玻璃自结晶的能力(不需要后续的热处理过程, 在玻璃熔体冷却过程中晶体自发性地析出), 也增加了相分离。并且研究发现 475 °C 热处理下, 30% (摩尔分数) 的 LiBr 掺杂的自结晶 CsPbBr_3 硼硅酸盐玻璃具有更高的发射强度, 较未掺杂 Li 的 CsPbBr_3 玻璃量子效率提高了 20%^[55]。此外, F^- 的添加使得紧密的玻璃结构解聚, 同时因为其强电负性能够吸引钙钛矿中的 Cs^+ 和 Pb^{2+} 进入玻璃网络间隙, 降低了 CsPbX_3 的势垒, 也有助于钙钛矿纳米晶玻璃自发析出 CsPbX_3 晶体^[56]。

1.2 发光波长的可控调谐

紧密的玻璃网络结构为钙钛矿纳米晶提供了稳定的化学环境, 但同时也限制了纳米晶的形核和生长, 阻碍了 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 X^- 的扩散, 使得全族沉淀难以实现, 影响了色域覆盖的全面性。在固态照明(如 LED)领域, 通过调整纳米晶体的尺寸, 能够制造出发射不同波长的 LED, 这对于颜色渲染、照明效率和能源节省具有重要意义。因此, 本章将通过热处理调控纳米晶, 玻璃组分调控, 激光调控钙钛矿纳米晶的组分几个方面叙述如何调控发光波长。

1.2.1 热处理调控钙钛矿纳米晶尺寸和组分 从非晶的玻璃结构中析出钙钛矿晶体, 热处理起到关键作用。当热处理温度达到玻璃软化温度时, 紧密的玻璃网络结构变得松弛, Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 X^- 得以迁移并结合, 通过控制热处理的温度和时间, 可以调控玻璃中析出钙钛矿晶体的粒径尺寸。当晶体尺寸小于钙钛矿晶体的激子波尔半径时(CsPbCl_3 约为 2.5 nm, CsPbBr_3 约为 3.5 nm, CsPbI_3 约为 6 nm), 基于量子尺寸效应, 钙钛矿晶体的发光波长会随着晶体尺寸的减小发生蓝移, 这为钙钛矿晶体发光波长的调控提供了一个理想的方式^[6]。图 3a 为形核(I)和生长速率(V)随温度变化曲线, 其中 T_g 为玻璃化转变温度, T_l 为玻璃的液相温度, 可通过 DSC 测

量。通常情况下,形核和晶体生长的动力学曲线存在公共部分,这意味着钙钛矿晶体的析出和生长过程能够独立或同时进行。因此,可以通过选择单级或分步实施的多级热处理策略来实现晶核的形成和晶体的生长。

直接对硼硅酸盐玻璃样品进行单级热处理,随着热处理的进行(420~460 °C、1~10 h)荧光发射的亮度先增强后减弱,因为热处理温度和时间增加导致玻璃内熵的增大,从而增强了各类离子和化

合物的无序度,这一现象增加了纳米晶形成的难度^[57]。而 Du 等^[30]先在 480 °C 热处理 10 h 保证析晶,再分别于 430 °C 热处理 3、6、9 h 和 12 h, 400、430、460 °C 和 490 °C 热处理 3 h, 探讨不同二次热处理温度和时间对硼磷酸盐玻璃中钙钛矿纳米晶形核生长的影响,以调控发光波长。实验结果表明,CsPbBr₃ 在热处理的作用下逐渐沉积,同时纳米晶的带隙能量由于量子约束效应而减小,发射峰波长有微小的红移。

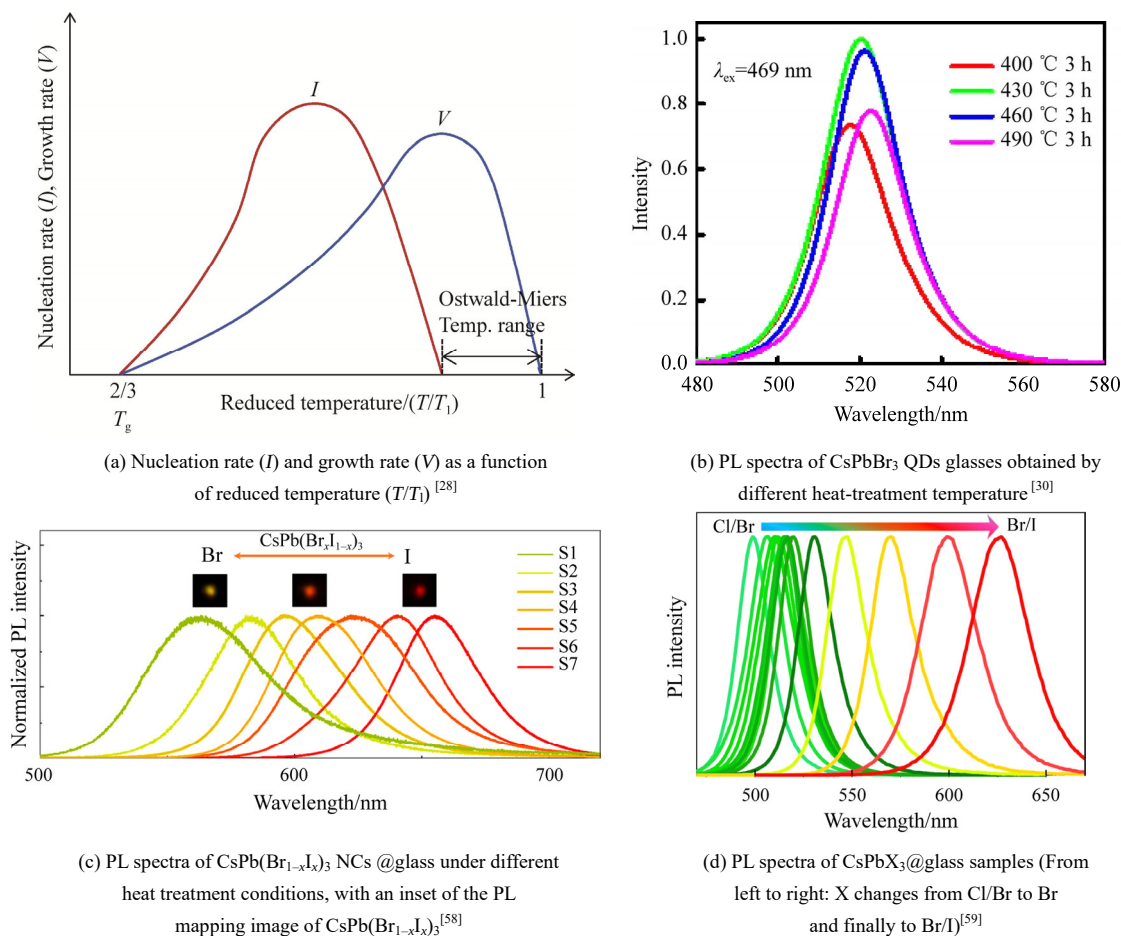


图 3 成核速率(I)和生长速率(V)随还原温度(T/T_g)的变化^[28]、不同热处理温度下 CsPbBr₃ 纳米晶玻璃的 PL 光谱^[30]、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶玻璃在不同热处理条件下的 PL 光谱,插图是 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 的 PL 映射图^[57]、CsPbX₃ 玻璃样品的 PL 光谱(从左到右: X 从 Cl/Br 变化到 Br, 最终变化到 Br/I)^[58]

Fig. 3 Nucleation rate (I) and growth rate (V) as a function of reduced temperature (T/T_g)^[28], PL spectra of CsPbBr₃ QDs glasses obtained by different heat-treatment temperature^[30], PL spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ NCs @glass under different heat treatment conditions, with an inset of the PL mapping image of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃^[57], and PL spectra of CsPbX₃@glass samples (from left to right: X changes from Cl/Br to Br and finally to Br/I)^[58]

在最近的研究中, Li 等^[58]在硼硅酸盐玻璃体系中提出了热触发相分离和离子交换新机制,可以通过调节热处理过程中相分离和离子交换的过程来调控 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶的组分,在同一块玻璃中实现了对 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶发光波长的调控。相较于 I⁻, 由于 Br⁻ 的尺寸小、与 Pb²⁺ 的络合作用更强,

Br⁻ 在热处理初期优先被活化,促使 Br⁻ 富集区优先形成。持续升高热处理的温度,更高的热注入赋予了 I⁻ 跨越势垒进入富 Br⁻ 区域的驱动力,并与 Br⁻ 发生离子交换。而停止热处理可随时终止离子交换过程,最后在亚稳冷却过程开始形核生长钙钛矿纳米晶。图 3c 展示了通过这种机制实现了宽达 560~

656 nm 范围的波段调控。玻璃中析出的纳米晶尺寸远超 CsPbBr₃ 晶体的波尔激子半径尺寸,证实了是纳米晶成分而非量子尺寸效应导致了发光波长的变化。该项研究为钙钛矿纳米晶玻璃发光提供了一种新的思路。

1.2.2 玻璃成分改性 CsPbX₃ 钙钛矿的 1 个显著优势是其具有宽广可调谐的发射谱,覆盖了蓝色、绿色和红色三原色的光谱范围。Cl、Br、I 的离子半径逐渐增大,较大的卤素离子构成的晶体结构更为疏松,同时电负性的减小使得束缚电子的能力减弱,故而带隙随之减小,发射光逐渐红移。因此,通过调整卤素的比例可以获得不同颜色的发光。通过改变卤素组分从 Cl/Br 到 Br,最后到 Br/I,可实现跨越 499 nm 至 627 nm 的可见光谱的多色调谐发光,如图 3d 所示^[59]。

部分二价阳离子如 Sr²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺等,可部分取代 Pb²⁺,降低铅的含量。B 位取代离子半径一般小于 Pb²⁺(1.19 Å),会导致晶格一定程度地收缩,增加了相稳定性,并使光谱蓝移。理想的钙钛矿结构可视作由 BX₆ 八面体包裹中心 A 离子的形式,常用容差因子 $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2(r_B + r_X)}$ 和八面体因子 $\mu = r_B / r_X$ 来计算合理的 B 位取代离子。对于 CsPbX₃ 钙钛矿来说,容差因子 t 应在 0.81~1.11 之间,八面体因子 $\mu \geq 0.44 \sim 0.90$ 之间: $t=1$ 表示理想钙钛矿, $t < 1$ 表示 BX₆ 八面体倾斜或旋转, $t > 1$ 表明倾向于六方钙钛矿结构,其中八面体至少在一定程度上共用面^[60-64]。

Sr 的离子半径(1.18 Å)与 Pb 几乎相同,Ruan 等^[19]以 $n(\text{Pb}):n(\text{Sr})=10:0, 7:3, 5:5$ 和 $3:7$ 的比例将 SrBr₂ 加入硼硅酸盐玻璃中,观察图 4a 可发现吸收边和 PL 峰从未添加 Sr 时的 518 nm 蓝移至 511 nm。Cd²⁺ 的离子半径为 0.95 Å,稍小于 Pb²⁺。当 Cd 取代 Pb 进入氟磷酸盐玻璃基体中,荧光发射波长随着取代的进行从 525 nm 移动至 464 nm,这比硼硅酸盐中报道的偏移(518~473 nm)拥有更宽泛的调谐^[65-66]。

对于 Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺这类较 Pb²⁺半径小很多的取代离子也有详细的报道。Ding 等^[67]合成了预期的 CsPb_{1-x}Zn_xBr₃(理论值 $x=0, 0.330, 0.500, 0.670, 0.875, 0.900$)硼硅酸盐玻璃,PL 光谱也相应地发生了从 529 nm ($x=0$)到 517 nm ($x=0.9$)的蓝移(见图 4c)。Ni²⁺是另一种 B 位取代离子,Ni 的取代减小了纳米颗粒的尺寸,提高了 Cs、Br 和 Pb 的空位形成能,有利于抑制 CsPbBr₃ 结构缺陷的形成。因为根据密度泛函理论的第一性原理计算,Pb 的空位

形成能远高于 Cs 与 Br,说明 Cs 和 Br 空位是缺陷的主要来源。值得注意的是,Mn²⁺的添加有很大不同,当进入 CsPbCl₃ 或 CsPb(Cl/Br)₃ 钙钛矿纳米晶中时,Mn²⁺的能级被有效激活,带边发射向 Mn²⁺发生了能量转移。如图 4d 所示,钙钛矿纳米晶和 Mn²⁺离子的导带能量差 $\Delta > 0$ 时的正向能量转移是有利的,不需要额外的热激活。此外,在一定范围内增加钙钛矿纳米晶带隙时,带边跃迁的衰减辐射率常数增加,带边跃迁的发光强度也随之增强。因此,改变 Mn²⁺和卤素离子的浓度可以调控带边发射和 Mn²⁺发光强度的比例,从而实现蓝色和橙红色双色发射可控调谐(图 4e)^[21-22]。

引入稀土离子也是改变 CsPbX₃ 钙钛矿玻璃发光特性的一种有效方法,在多色发光调控上有重要作用。稀土离子(如 Eu³⁺, Yb³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺等)具有独特的电子能级结构,这些能级在不同的发光波长处具有特定的跃迁,引入稀土离子会改变钙钛矿纳米晶的局部电子结构,它的局部对称性会强烈影响稀土离子的上转换发光强度。例如,CsPbBr₃:xEu³⁺ 纳米晶玻璃实现了蓝、绿、橙、红多色发射,随着 Eu 含量的提高,蓝光发射发生蓝移(从 480 nm 到 467 nm),绿光发射呈现红移(从 506 nm 到 518 nm)。Dy³⁺的添加使 CsPbBr₃ 获得了 443、464 nm 和 481 nm 处的蓝色发射中心,以及约 574 nm 的黄色发射峰,而且 Dy³⁺仅存在于玻璃基体中,并没有进入纳米晶晶格中取代 Pb²⁺,未影响 CsPbBr₃ 的本征荧光发光^[26, 68-69]。这种通过掺杂稀土离子来调控钙钛矿玻璃发光特性的方法,为设计具有特定发射光谱的光电器件提供了一种灵活而有效的途径。

1.2.3 激光调控纳米晶组分 虽然经过热处理加工后玻璃中的纳米晶分布均匀,但无法实现对析晶区域的选择性操控。超快激光具有由于多光子吸收导致的能量积聚、等离子热膨胀引发的微爆炸和玻璃基团的断裂重排的特点,能够诱导玻璃局部析晶,可以作为有效的局部热源直接对区域元素进行再分配和设计局部化学成分^[71]。浙江大学 Sun 等^[72]提出了诱导局部的液相纳米分离的新策略,通过优化脉冲持续时间、重复频率和脉冲能量,实现了玻璃内部成分可调钙钛矿纳米晶的 3D 直接光刻,图 5a 直观地表达了这一相分离过程,光谱在 520 nm 到 690 nm 之间实现了调谐(见图 5b)。因为 Br⁻较 I⁻的离子半径更小、质量更轻,而且与 Pb²⁺的络合作用更强,所以迁移速率更快,更容易从玻璃相中分离出来形成富 Br 液相钙钛矿纳米晶。继

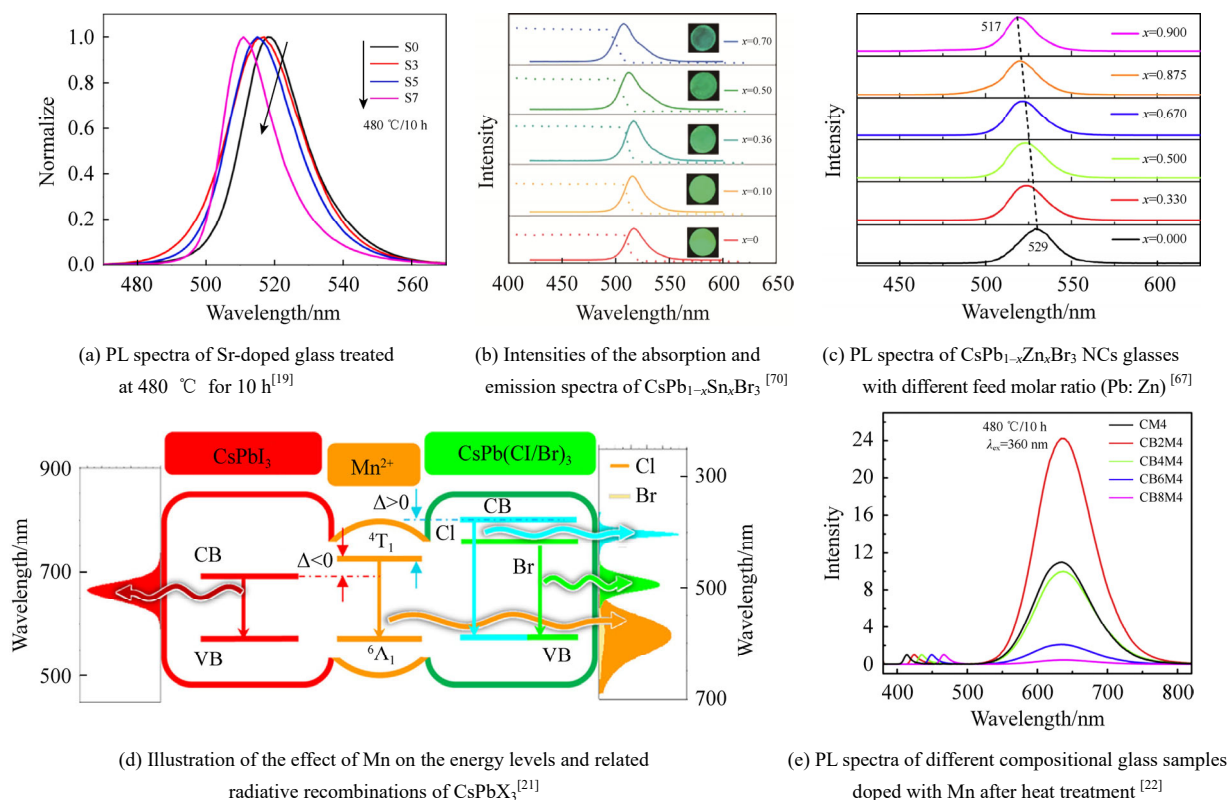


图 4 480 °C/10 h 热处理含 Sr 玻璃的 PL 光谱^[19]、CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ ($x=0, 0.10, 0.36, 0.50, 0.70$)在 550 °C 时的吸收和发射光谱强度以及 365 nm 紫外灯照射下的 CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ 玻璃插图^[70]、不同进料摩尔比(Pb:Zn)分别为 1:0、0.33:0.67、0.5:0.5、0.67:0.33、0.125:0.875 和 0.1:0.9 的 CsPb_{1-x}Zn_xBr₃ 纳米晶玻璃的 PL 光谱^[67]、Mn 影响 CsPbX₃ 的能级和相关辐射重组示意图^[21]、在 360 nm 光激发 480 °C 热处理 10 h 后 Mn 含量不同玻璃的 PL 光谱^[22]

Fig. 4 PL spectra of Sr-doped glass treated at 480 °C for 10 h^[19], Intensities of the absorption and emission spectra of CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ ($x=0, 0.10, 0.36, 0.50, 0.70$) at 550 °C, and inset: CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ glasses under the irradiation of a 365 nm UV lamp^[70]. PL spectra of CsPb_{1-x}Zn_xBr₃ NCs glasses with different feed molar ratio (Pb:Zn) of 1:0, 0.33:0.67, 0.5:0.5, 0.67:0.33, 0.125:0.875 and 0.1:0.9, respectively^[67], illustration of the effect of Mn on the energy levels and related radiative recombinations of CsPbX₃^[21], and PL spectra of different compositional glass samples doped with Mn after heat treatment at 480 °C for 10 hours recorded under 360 nm light excitation^[22]

续探究辐照时间对纳米晶组分的影响，他们发现增加激光的辐照时间可以使 I⁻扩散到相对有序的液态钙钛矿区，在照射时间小于 500 ms 时得到绿色和橙色发光，增加辐照时间至 650 ms 后发射光为红色。而 800 ms 和 850 ms 的辐照导致不同相之间融合均匀的单发射峰。在辐照时间继续增大时，发射光谱为多相共存的发光峰，如图 5c 所示。

该团队还通过精确控制激光加工参数驱动 B 位离子交换，实现对带隙的调控。一般来说，提高脉冲能量、脉冲重频和脉冲持续时间会导致显著的热积累效应，对 B 位取代离子如 Cd²⁺的扩散动力学具有显著影响，从而促进 Cd²⁺从玻璃熔体向液体钙钛矿区迁移，引起 PL 的蓝移。在不同 Cd/Pb 比例(0、1.0、1.5、2.0 和 2.5)的玻璃体系中，增加辐照时间从 400 ms 至 1 500 ms 时，富 Pb 的液态钙钛矿相先从玻璃基体中相分离，随后在化学势梯度的驱动下，

通过 Cd²⁺与 Pb²⁺的离子交换，增加了液态钙钛矿区域的尺寸，导致更多的 Cd²⁺从周围的液态玻璃中扩散并迁移到富 Pb 钙钛矿区域。这一过程使得液体钙钛矿畴变得更为有序，并在界面处非均匀形核，纳米晶于冷却过程生长，最终导致主发射峰呈现从大约 520 nm 到 460 nm 的蓝移趋势(见图 5d)^[73]。

2 玻璃微区钙钛矿纳米晶的应用

钙钛矿纳米晶玻璃具有良好稳定性的同时保持了其优良的光学性质，在光学领域展示了巨大的应用潜力。本节聚焦于玻璃微区钙钛矿纳米晶在光存储、LED、显示和光催化等一系列领域的研究进展。

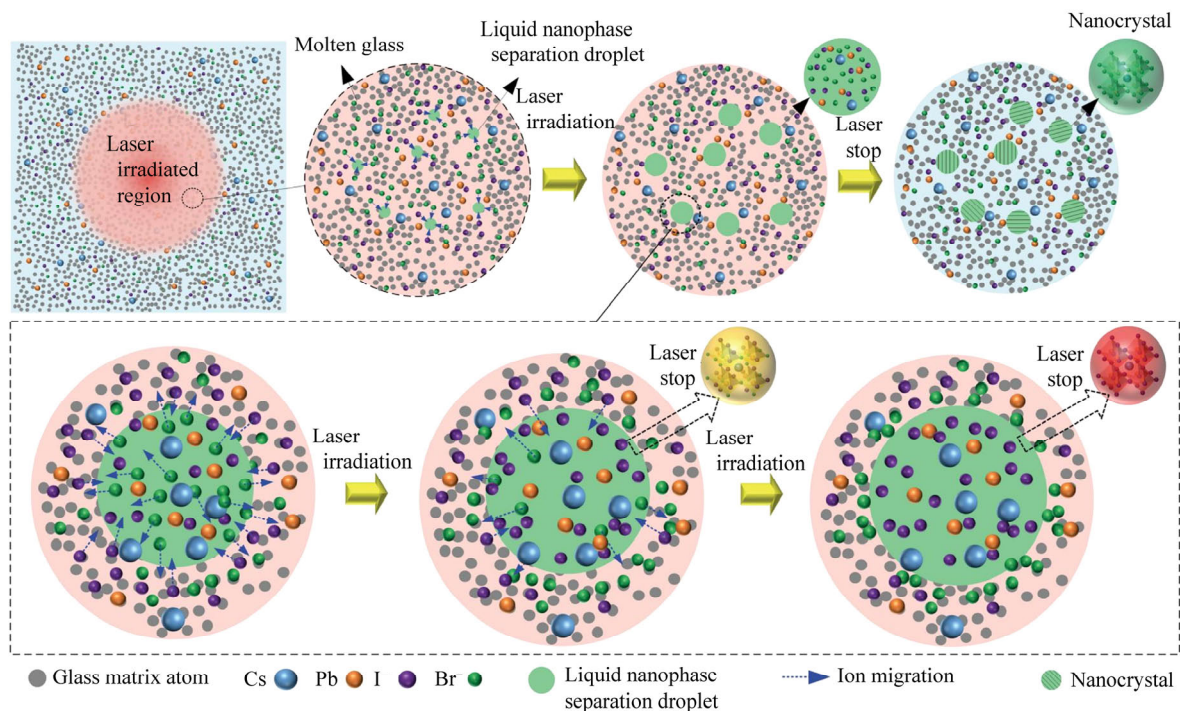
2.1 光存储

光存储技术的发展对当下信息时代与日俱增的数据需求至关重要，它具有超高存储容量、超快写入速度和多维数据存储等潜力，有望为现代信息技

术带来革命性的进步, 满足各领域的存储挑战。

高性能光存储器件向着超高存储容量, 超高写入速度, 低能耗, 可重复擦除-写入等方向不断创新发展。图 6a 为逐位光学数据存储图, 绿点代表逻辑二进制状态 1, 黑色未结晶区域代表 0。首先, 使用飞秒激光诱导钙钛矿纳米晶玻璃结晶, 在玻璃中雕刻阿拉伯数字(15, 15, 15, 15)阵列。然后通过改变激光参数分解 CsPbBr₃ 纳米晶, 将特定点擦除,

从而把数据更改为(13, 10, 6, 3)。之后使用热处理将数据恢复到(15, 15, 15, 15)。最后, 使用激光擦除将数据修改为(2, 5, 9, 12)。这个简单的过程证明了钙钛矿纳米晶玻璃在可重写信息存储中的巨大潜力^[74]。Sun 等^[75]报道了一项具有广泛适用性的技术, 通过控制超快激光写入过程中的热积累在玻璃中直写三维钙钛矿纳米晶。图 6b 为多层写入钙钛矿纳米晶序列的示意过程, 通过改变光斑尺寸、



(a) Diagram illustrating the process of ultrafast laser-driven nanoscale phase division and the creation of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ nanocrystals within glass doped with bromide and iodide ions; Photoluminescence mappings and PL spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ NCs @glass^[72]

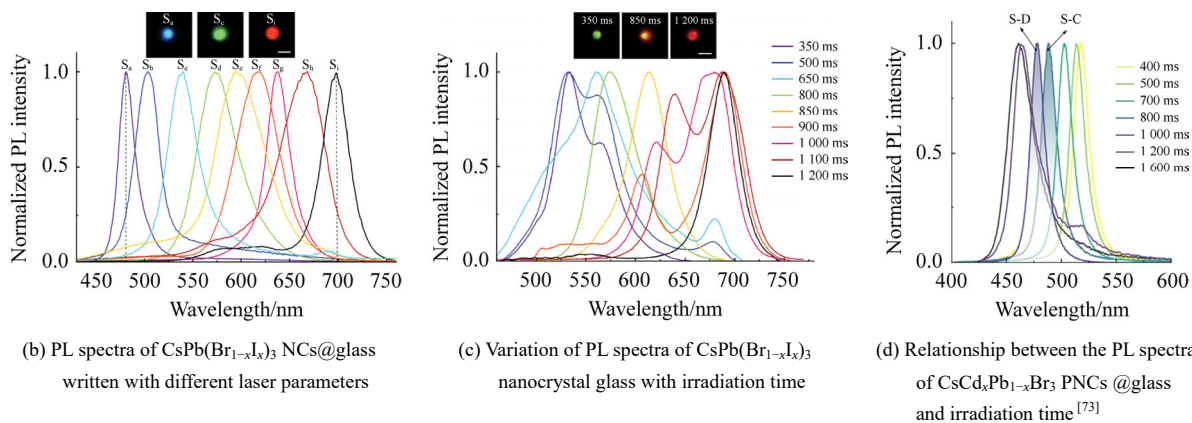
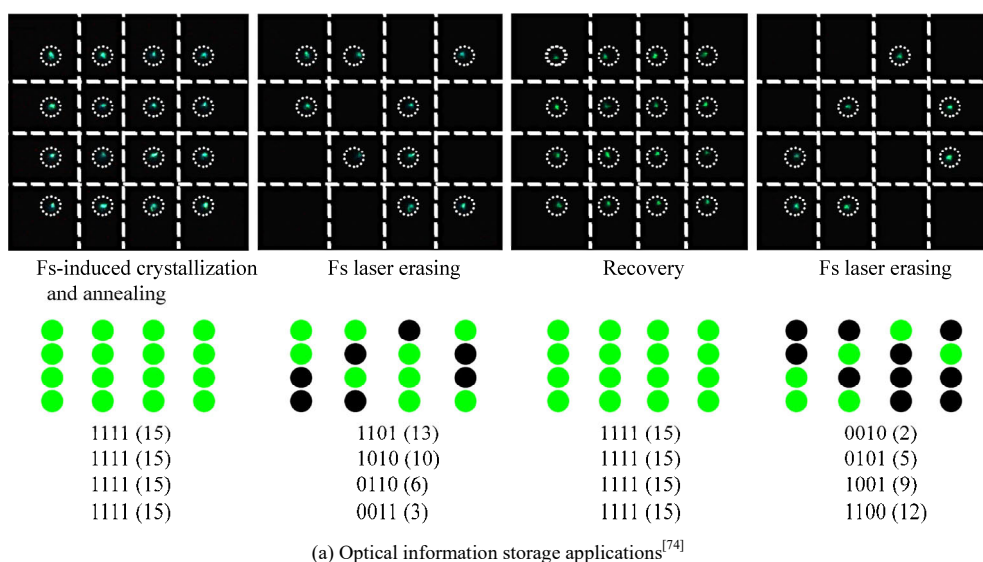
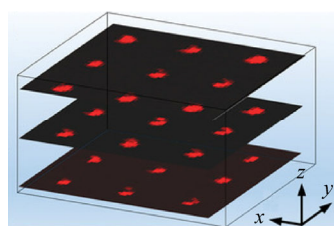
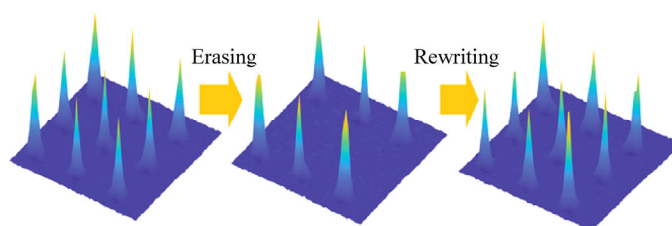


图 5 超快激光诱导液相纳米相分离和在 Br-I 掺杂玻璃中形成 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶的示意图、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶玻璃的 PL 映射图和 PL 光谱^[72]、不同激光参数直写 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶玻璃的 PL 光谱、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶玻璃的 PL 光谱随辐照时间的变化、CsCd_{0.5}Pb_{0.5}Br₃ 钙钛矿纳米晶玻璃的 PL 光谱与辐照时间的关系^[73]

Fig. 5 Diagram illustrating the process of ultrafast laser-driven nanoscale phase division and the creation of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ nanocrystals within glass doped with bromide and iodide ions, photoluminescence mappings and PL spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ NCs @glass^[72], PL spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ NCs@glass written with different laser parameters, and variation of PL spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ nanocrystal glass with irradiation time, Relationship between the PL spectra of CsCd_{0.5}Pb_{0.5}Br₃ PNCs @glass and irradiation time^[73]

(a) Optical information storage applications^[74](b) CsPbI₃ QDs array as demonstrated in a schematic diagram of multi-layer optical storage application(c) Exhibits a PL intensity mapping under UV light during the erasure and rewriting process^[75]图 6 光学信息存储应用^[74]、CsPbI₃ 纳米晶阵列的多层光存储应用示意图和在擦除重写过程中紫外灯下的 PL 信号强度映射图^[75]Fig. 6 Optical information storage applications^[74], CsPbI₃ QDs array as demonstrated in a schematic diagram of multi-layer optical storage application and exhibits a PL intensity mapping under UV light during the erasure and rewriting process^[75]

光斑间距、光斑平面间距等实验条件，能够实现高容量的光信息存储。在不经过热处理的情况下可以二次辐照完全擦除 CsPbI₃ 纳米晶并重写，整个擦除重写过程中荧光强度几乎没有变化，如图 6c 所示。

钙钛矿纳米晶玻璃良好的稳定性保证其能够实现长时间的数据存储，与此同时，CsPbX₃ 纳米晶对光谱的宽范围响应使其在多波长的高信息密度存储上拥有巨大潜力。

2.2 LED

随着社会的快速发展，能源危机愈发成为人类亟待解决的重大问题。因此，开发新的可再生能源和低功耗 LED 器件对于显示器和照明至关重要^[76]。钙钛矿纳米晶玻璃的独特光学性质和优越的稳定性使其成为 LED 技术领域的有力候选材料，因其宽阔可调的发射光谱和高发射纯度，已经逐渐取代荧光粉的地位。利用钙钛矿纳米晶玻璃制备高性能 LED，这一创新有望推动照明技术向前迈出重要一步。

在硼硅酸盐玻璃中分别析出绿色发光的 CsPbBr₃ 和红色发光的 CsPbBr_{3-x}I_x 纳米晶，获得了一种新型

的钙钛矿纳米晶玻璃复合材料，其光致发光量子效率分别达到了约 80% 和 20%。其中，绿色 LED 实现了高达 119 lm/W 的发光效率和 29% 的外量子效率，这使其成为高效能的照明源。然而，红色 LED 由于低的光致发光量子效率而表现出较低的发光效率和外量子效率，这表明了钙钛矿纳米晶玻璃制得的不同波长的 LED 的性能差异较为显著。此外，将红色发光和绿色发光的玻璃切片分别与 InGaN 蓝色 LED 耦合可以用来制造白光 LED。这两种结构记录的发光效率和外量子效率分别在 50~60 lm/W 和 20%~25% (在约 20 mA 时) 之间，为实现高质量的白光照明提供了选择^[10]。

2023 年，Liu 等^[77]选择低熔点的磷铝硅酸盐玻璃，成功合成了稳定的具有优良荧光特性的 CsPbX₃ 纳米晶玻璃。在实现全色发射及强稳定性的基础上，将 CsPbX₃ 纳米晶玻璃与 K₂SiF₆:Mn⁴⁺ 红色荧光粉混合，并将其涂覆在 InGaN 蓝光芯片上，成功制备了多色 LED 装置。这些 LED 装置表现出高电流和循环稳定性，为未来照明、显示、核医学等领域的应

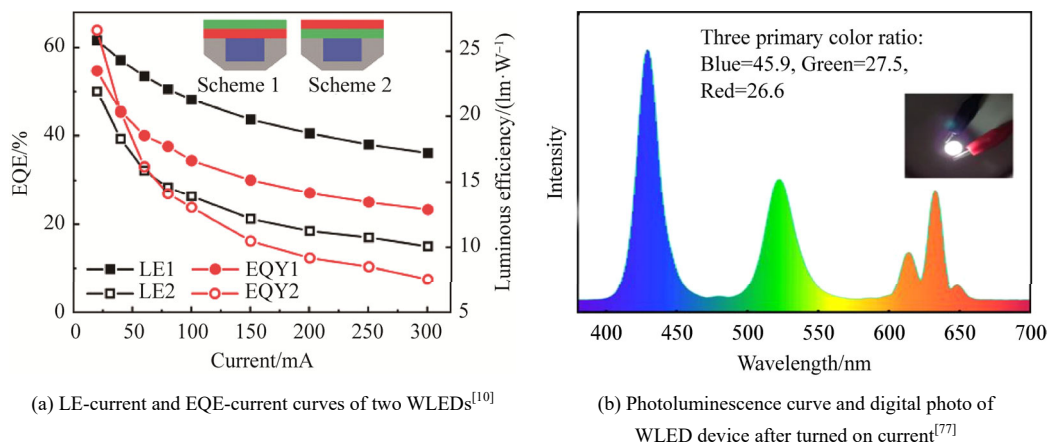
用提供了有力支持。 CsPbX_3 纳米晶玻璃凭借其高度稳定性和卓越的荧光性能, 满足未来白光 LED 的组装要求, 有望在复杂环境下的光电转换领域发挥重要作用。

2.3 显示领域

显示器件已经成为当今现代社会中最为重要的信息呈现工具之一, 在各种设备中广泛应用, 包括但不限于手机、电脑和电视等。通过调节玻璃中钙钛矿浓度和优化热处理条件, 构建的绿色 CsPbBr_3 玻璃的量子效率为 93.8%, 半高宽为 26.5 nm, 红色 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 玻璃的量子效率为 78.1%, 半高宽为 36.1 nm。这些复合薄膜表现出卓越的热可逆性和光学性能, 经过 290 K 至 470 K 3 次循环加热/冷却测试后, 其发光强度没有明显变化。此外, 在严酷的 85 °C/85%相对湿度加速老化测试 50 d 后, CsPbBr_3 玻璃和 $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 玻璃的发光强度仍分别保持初始值的 94.5%和 92.6%。通过在导光板两侧嵌入 CsPbX_3 玻璃基白色 LED 组装的背光源和商用液晶显示器(LCD)面板相结合, 获得的 LCD 屏幕具备广色域和更真实的图像显示。与商用液晶显示器进行比较后发现, 采用 CsPbX_3 玻璃的白光 LED 背光源显示器在呈现物体颜色细节方面更出色。例如, 对于绿色图像的显示, 与商用屏幕相比, CsPbX_3 玻

璃 LCD 显示更纯净的绿色和更显著的色彩。类似地, 该 LCD 也能更容易地实现纯红色和高饱和度的显示图像。通过直接测量 LCD 屏幕中纯白色、蓝色和绿色图像的辐射亮度 PL 光谱, 并排除其他颜色的伴随弱 PL 带, 研究结果显示, CsPbX_3 玻璃 LCD 的绿色和红光发射具有更窄的半高宽, 远远小于商用 LCD^[78]。这些发现强调了钙钛矿纳米晶玻璃复合材料在广色域背光显示领域的潜在应用前景。

除此之外, 光功能玻璃还广泛应用于 3D 显示、全息显示以及 Micro-LED 等领域^[79-81]。Sun 等^[72]制备了组分可调的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ 纳米晶和 $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 纳米晶, 在玻璃中成功获得了绿色、黄色和红色的纯色图案, 应用于图案化显示, 包括浙江大学校徽、彩色图案以及 3D 微螺旋结构(见图 8)。此外, 由图 8d 可见, 可以将钙钛矿纳米晶阵列应用于全息显示器件, 通过切换全息图可以实现动态的全息显示效果, 3 个全息图像(字母“Z”、“J”和“U”)沿着光传播方向在不同平面上同时重建, 表明特定钙钛矿纳米晶图案的激发实现了 3D 全息显示。在不同平面沿着光传播方向上生成了字母“Z”、“J”和“U”的全息图像, 这表明特定的钙钛矿纳米晶图案可以实现优异的三维全息显示效果。



(c) Digital photos of CsPbX_3 QDs glasses beads with turned on current^[77]

图 7 基于这些合成的 2 个白色 LED (方案 1 和方案 2) 的发光效率电流和外量子效率电流曲线^[10]、白色 LED 装置通电后的光致发光曲线和数字照片^[77]、通电状态下 CsPbX_3 纳米晶玻璃的数字照片^[77]

Fig. 7 Luminous efficiency (LE)-current and external quantum efficiency (EQE)-current curves of two WLEDs (Scheme 1 and Scheme 2) based on those composites^[10], photoluminescence curve and digital photo of WLED device after turned on current^[77], and digital photos of CsPbX_3 QDs glasses beads with turned on current^[77]

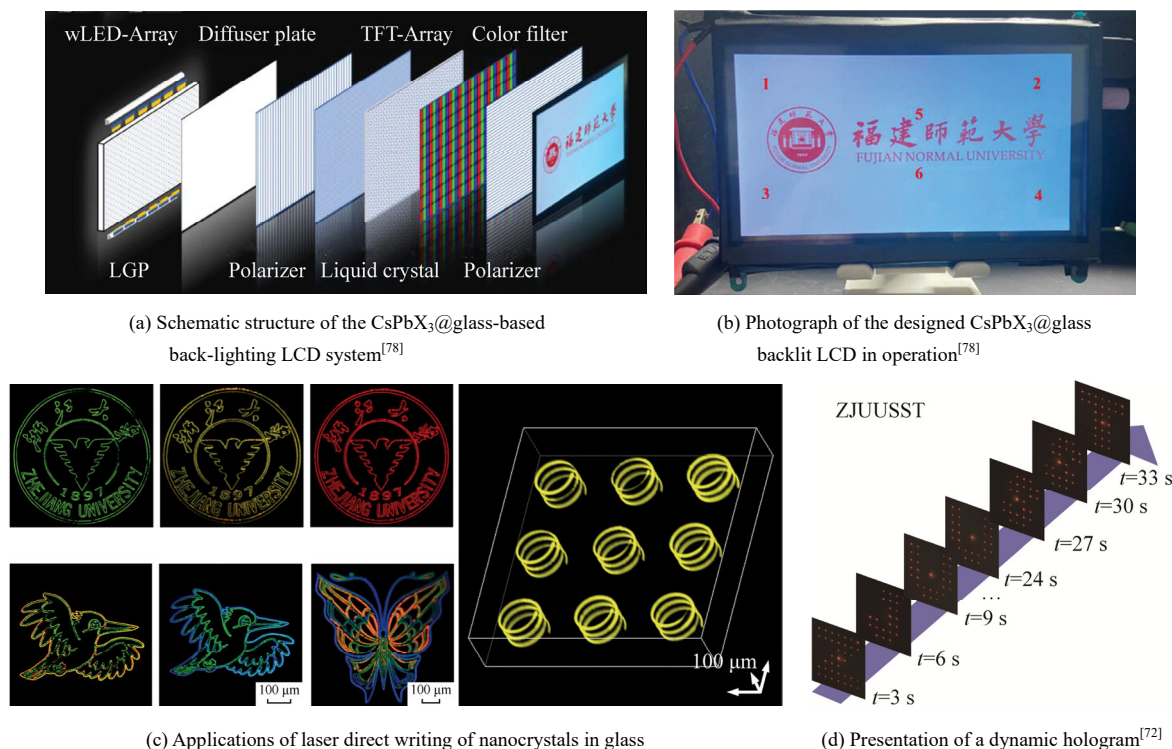


图 8 CsPbX_3 玻璃背光 LCD 系统的结构示意图^[78]；设计的 CsPbX_3 玻璃背光 LCD 运行时的照片^[78]、激光直接光刻的钙钛矿纳米晶图案及器件基于不同成分的 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ 纳米晶的浙江大学校徽、调控 $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 纳米晶成分的彩色图案、调控 $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 纳米晶成分的彩色图案、调整激光参数生成的彩色图案、三维螺旋 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ 纳米晶阵列、动态全息图的演示^[72]

Fig. 8 Schematic structure of the CsPbX_3 @glass-based back-lighting LCD system^[78], Photograph of the designed CsPbX_3 @glass backlit LCD in operation^[78], Perovskite nanocrystalline pattern and device for laser direct lithography logo of Zhejiang University based on $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ nanocrystals of different components, color patterns regulating composition of $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ nanocrystallines, regulation of color patterns of $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ nanocrystalline components, adjust color pattern generated by the laser parameters, and three-dimensional spiral $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ nanocrystalline arrays, presentation of a dynamic hologram^[72]

2.4 光催化

光催化降解有害残留物质是一条潜在的环境友好重要途径，对能源领域作出贡献。近些年来， CsPbX_3 玻璃因为拥有合适的带隙、大的吸收系数以及水性溶液中的高稳定性等特点，已逐渐成为光催化领域重要的一环^[82]。在应用 CsPbBr_3 纳米晶玻璃与降解盐酸四环素抗生素的研究中，钙钛矿纳米晶玻璃吸收光子后形成的光生载流子到达半导体与环境的界面处，产生羟基自由基和过氧自由基活性物质，与有机污染物发生反应，将其转化为无害物质。其表现出高效的光催化降解抗生素残留的活性，50 mg/L 的盐酸四环素抗生素在 1 h 内被降解 73%，为光催化领域开启了一扇新的大门^[83]。

Zn^{2+} 掺杂钙钛矿纳米晶玻璃被报道用于光催化裂解水制氢。钙钛矿纳米晶在玻璃基质的保护下，其在水溶液体系下的稳定性得到了很好的提升。同时合适的 Zn^{2+} 掺杂调节了钙钛矿纳米晶的带隙，使

得光生电子具有还原 H^+ 的能力，促进了光催化裂解水制氢反应的进行。实验表明，钙钛矿纳米晶玻璃粉末较纯钙钛矿纳米晶拥有更好的光催化活性，良好的循环可用性使得裂解水反应能够持续进行，其中 Zn^{2+} 掺杂的 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 纳米晶玻璃粉末的析氢速率最高可达 $485.67 \mu\text{mol/g}^{[84-85]}$ 。

钙钛矿纳米晶玻璃良好的稳定性和高效性展示了其在光催化降解有害物质和裂解水制氢领域的巨大潜力，为节约能源和环境保护提供了一条新的思路。未来可在玻璃成分调控如选择合适的离子掺杂等方面提高其光催化效率。

2.5 X 射线探测器

金属卤化物钙钛矿是 X 射线探测的高性能闪烁体材料，但钙钛矿结构的稳定性差使其在过量 X 射线辐照下受损，导致性能不可靠。利用 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 在硼硅酸盐玻璃中原位沉淀，可作为闪烁体应用于 X 射线的探测，通过改变 Cl 与 Br 的比例可调节辐

射发光。并且,在玻璃化转变温度 T_g 下重新加热即可促进离子迁移,恢复高功率 X 射线引起的材料损伤。此外,研究报道 Lu^{3+} 的掺杂促进了 CsPbBr_3 的结晶,实现了 16.8 lp/mm 的高分辨率 X 射线成像和极其优异的低可检测剂量($50 \text{ nGy}_{\text{air}}/\text{s}$),并证明简单的热处理可完全恢复高剂量 X 射线照射引起的闪烁体性能下降^[86–87]。这些研究表明钙钛矿纳米晶玻璃作为闪烁体拥有良好的稳定性,可实现材料的重复利用,为闪烁体长期的经济应用开启了新的阶段。

钙钛矿纳米晶玻璃窄的半高宽和可调谐的光谱以及良好的稳定性使其成为下一代光存储、LED 显示、光催化和闪烁体等技术的理想选择。通过玻璃基质的包裹,钙钛矿纳米晶稳定性得到提高,保证其在恶劣环境中长期使用的稳定性和高效性能。未来将聚焦于这些光学领域的进一步研究,以及低成本材料的制备和环境友好型钙钛矿纳米晶玻璃的探索。

3 总结与展望

CsPbX_3 纳米晶嵌入玻璃中解决了钙钛矿晶体不稳定的问题,保证了其长时间的高发光效率,它独特的光学性能使其在光学应用上具有大好前景,引起了众多研究者的广泛关注。本文重点概括了通过如何选择替位取代、玻璃组分改性、改善热处理工艺、控制激光加工参数等方法来提高钙钛矿纳米晶玻璃的光致发光量子效率,并调控发光波长,而且研讨了作用的机理,获得的材料可在光信息存储、LED 显示和光催化等领域得以应用。但是,因为玻璃网络结构的致密性阻碍了 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 X^- 的扩散,不能直接对纳米晶进行修饰和表面钝化,目前玻璃中钙钛矿纳米晶的量子效率仍低于胶体纳米晶。此外,这篇综述重点报道铅基卤化物钙钛矿,在玻璃体系中合成无铅无毒的钙钛矿纳米晶并研究其光学性质仍存在很大的探索潜力。同时,蓝色波段的玻璃微区钙钛矿纳米晶的量子效率有着很大的提升空间。着眼于上述一系列亟待解决的问题,未来在光学应用这一领域的技术性飞跃将日益成为现实。

参考文献:

- [1] ZHANG X L, WANG W G, XU B, et al. Thin film perovskite light-emitting diode based on CsPbBr_3 powders and interfacial engineering[J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 40–45.
- [2] ZENG J P, MENG C F, LI X M, et al. Interfacial-tunneling-effect-enhanced CsPbBr_3 photodetectors featuring high detectivity and

stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51): 1904461.

- [3] LI S X, PAN Y, WANG W M, et al. CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite quantum dots embedded in glasses: Recent advances and perspectives[J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134593.
- [4] SHI E Z, YUAN B, SHIRING S B, et al. Two-dimensional halide perovskite lateral epitaxial heterostructures[J]. *Nature*, 2020, 580(7805): 614–620.
- [5] CHEN H, LI M H, WANG B, et al. Structure, electronic and optical properties of CsPbX_3 halide perovskite: A first-principles study[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 862: 158442.
- [6] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [7] 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.
- [8] YANG B B, ZHENG F, MEI S L, et al. Component regulation and crystallization mechanism of $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ perovskite composite quantum dots-embedded borosilicate glass for light emitting application[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 512: 145655.
- [9] AI B, LIU C, WANG J, et al. Precipitation and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots in phosphate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(9): 2875–2877.
- [10] 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.
- [11] ZHANG B W, ZHANG K, LI L F, et al. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr_3 quantum dots by embedded in borosilicate glass[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 874: 159962.
- [12] MA W B, JIANG T M, YANG Z, et al. Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(15): e2003728.
- [13] HE M L, DING L, LIU S N, et al. Superior fluorescence and high stability of B–Si–Zn glasses based on Mn-doped CsPbBr_{3-x} nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 780: 318–325.
- [14] CHEN D Q, YUAN S, CHEN X, et al. CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) perovskite quantum dot embedded low-melting phosphosilicate glasses: Controllable crystallization, thermal stability and tunable emissions[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(25): 6832–6839.
- [15] 李昕阔, 谭德志, 刘艺, 等. 超快激光在玻璃内部直写纳米晶及其应用[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(11): 3781–3794.
LI Xinkuo, TAN Dezhi, LIU Yi, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(11): 3781–3794.
- [16] 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.
- [17] YANG B B, MEI S L, ZHU Y X, et al. Precipitation promotion of highly emissive and stable CsPbX_3 ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite quantum dots in borosilicate glass with alkaline earth modification[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(4): 6720–6728.
- [18] XU L, YUAN S, ZENG H, et al. A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: Evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes[J]. *Mater Today Nano*,

- 2019, 6: 100036.
- [19] ZHANG Z M, WANG M M, LIU Y R, et al. Long-term stable and highly efficient photoluminescence from Sr^{2+} -doped CsPbBr_3 nanocrystals in boro-germanosilicate glass[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 17596–17603.
- [20] PARK J P, LEE T K, KWAK S K, et al. Formation of bright-green-color-emitting perovskite CsPbBr_3 in a bulk state using a simple recrystallization process[J]. *Dyes Pigm*, 2017, 144: 151–157.
- [21] LIU W Y, LIN Q L, LI H B, et al. Mn^{2+} -doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(45): 14954–14961.
- [22] ZHOU Y, LIU C, ZHAO Z Y, et al. Enhanced luminescence of Mn doped CsPbCl_3 and $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ perovskite nanocrystals stabilized in glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154349.
- [23] ZHANG T, WANG J X, XIN Y F, et al. Tunable luminescence and energy transfer properties based on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$: $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ glasses[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(13): 12100–12106.
- [24] KARBOWIAK M, RUDOWICZ C. Trends in Hamiltonian parameters determined by systematic analysis of f-d absorption spectra of divalent lanthanides in alkali-halides hosts: II. CaCl_2 : Ln^{2+} ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$, and Yb)[J]. *J Lumin*, 2018, 197: 66–75.
- [25] ZHOU L F, HUANG F F, REN G Y, et al. Efficient Er^{3+} : $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ radiative transition regulated by optimizing the sensitization mechanism[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2020, 228: 117853.
- [26] LI P P, DUAN Y M, LU Y, et al. Nanocrystalline structure control and tunable luminescence mechanism of Eu-doped CsPbBr_3 quantum dot glass for WLEDs[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(12): 6630–6636.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] ZHOU S F, QIU J R. Topological engineering of doped photonic glasses[J]. *MRS Bull*, 2017, 42(1): 34–38.
- [30] DU Y, WANG X, SHEN D Y, et al. Precipitation of CsPbBr_3 quantum dots in borophosphate glasses induced by heat-treatment and UV-NIR ultrafast lasers[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126132.
- [31] KERKER M. The scattering of light, and other electromagnetic radiation[M]. New York: Academic Press, 1969.
- [32] XIA M L, LUO J J, CHEN C, et al. Semiconductor quantum dots-embedded inorganic glasses: Fabrication, luminescent properties, and potential applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(21): 1900851.
- [33] ZHANG K, ZHOU D C, QIU J B, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of CsPbBr_3 quantum dot doped glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154111.
- [34] 严金华, 夏家志, 陈涛, 等. 玻璃网络结构对 CsPbI_3 钙钛矿量子点玻璃光学性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 975–982.
YAN Jinhua, XIA Jiazhi, CHEN Tao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(4): 975–982.
- [35] XU Z S, LIU X F, QIU J R, et al. Enhanced luminescence of CsPbBr_3 perovskite quantum-dot-doped borosilicate glasses with Ag nanoparticles[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(22): 5626–5629.
- [36] 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.
- [37] ARUNKUMAR P, CHO H B, GIL K H, et al. Probing molecule-like isolated octahedra via-phase stabilization of zero-dimensional cesium lead halide nanocrystals[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4691.
- [38] KUBICKI D J, PROCHOWICZ D, HOFSTETTER A, et al. Phase segregation in Cs-, Rb- and K-doped mixed-cation $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ hybrid perovskites from solid-state NMR[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(40): 14173–14180.
- [39] SI S C, YU J B, LOU S Q, et al. Engineering the crystallization behavior of CsPbBr_3 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.
- [40] JAMES P F. Liquid-phase separation in glass-forming systems[J]. *J Mater Sci*, 1975, 10(10): 1802–1825.
- [41] POULAIN M. Glass formation in ionic systems[J]. *Nature*, 1981, 293: 279–280.
- [42] KUANG Z J, GUAN M S, GAO M L, et al. Effect of CaO on crystallization and photoluminescence of CsPbBr_3 quantum dots germanium borate glass[J]. *J Lumin*, 2024, 265: 120243.
- [43] VEAL B W, LAM D J, PAULIKAS A P, et al. XPS study of CaO in sodium silicate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 1982, 49(1–3): 309–320.
- [44] REDDY M S, MURALI KRISHNA G, VEERAAIAH N. Spectroscopic and magnetic studies of manganese ions in $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system[J]. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67(4): 789–795.
- [45] SZUMERA M, WACŁAWSKA I, SUŁOWSKA J. Influence of CuO and ZnO addition on the multicomponent phosphate glasses: Spectroscopic studies[J]. *J Mol Struct*, 2016, 1114: 78–83.
- [46] WAHAB S A A, MATORI K A, AZIZ S H A, et al. Effect of ZnO on the phase transformation and optical properties of silicate glass frits using rice husk ash as a SiO_2 source[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(5): 11013–11021.
- [47] XU Z S, CHEN T, XIA J Z, et al. Effect of ZnO on the crystallization and photoluminescence of CsPbI_3 perovskite quantum dots in borosilicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(5): 3303–3311.
- [48] SUN K, ZHANG B, GAO K, et al. Localized temperature engineering enables writing of heterostructures in glass for polarized photoluminescence of perovskites[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(8): 6550–6557.
- [49] YOUNGMAN R E, DEJNEKA M J. NMR studies of fluorine in aluminosilicate-lanthanum fluoride glasses and glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(5): 1077–1082.
- [50] TIAN X Y, LIAN S X, JI C Y, et al. Enhanced photoluminescence and ultrahigh temperature sensitivity from NaF flux assisted CaTiO_3 : Pr^{3+} red emitting phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 628–640.
- [51] LAKSHMINARAYANA G, WEIS E M, BENNETT B L, et al. Structural, thermal, and luminescence properties of cerium-fluoride-rich oxyfluoride glasses[J]. *Opt Mater*, 2012, 35(2): 117–125.
- [52] PENG Y P, YUAN X Q, ZHANG L, et al. Efficient improvement of 2.7 μm luminescence of Er^{3+} : Oxyfluoride glass containing gallium by Yb^{3+} ions codoping[J]. *J Rare Earths*, 2019, 37(5): 487–491.
- [53] MAAOUI A, HAOUARI M, BULOUE A, et al. Effect of BaF_2 on the structural and spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions codoped fluoro-tellurite glasses[J]. *J Lumin*, 2018, 196: 1–10.
- [54] XU Z S, CHEN T, ZHANG D D, et al. Tuning the optical properties in CsPbBr_3 quantum dot-doped glass by modulation of its network

- topology[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(21): 6863–6872.
- [55] 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.
- [56] LI J H, ZHOU D C, LIU Y, et al. Engineering CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) quantum dot-embedded borosilicate glass through self-crystallization facilitated by NaF as a phosphor for full-color illumination and laser-driven projection displays[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(18): 22219–22230.
- [57] 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.
- [58] LI X K, SUN K, WU J J, et al. Thermal-triggered phase separation and ion exchange enables photoluminescence tuning of stable mixed-halide perovskite nanocrystals for dynamic display[J]. *Laser Photon Rev*, 2024: 2301244.
- [59] 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.
- [60] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie[J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477–485.
- [61] LI C, LU X G, DING W Z, et al. Formability of ABX₃ (X=F, Cl, Br, I) halide perovskites[J]. *Acta Crystallogr B*, 2008, 64(6): 702–707.
- [62] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nat Photon*, 2014, 8: 506–514.
- [63] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, et al. Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: Stability and defect tolerance[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(9): 2071–2083.
- [64] KUMAR A, VERMA A S, BHARDWAJ S R. Prediction of formability in perovskite-type Oxides[J]. *Open Appl Phys J*, 2008, 1(1): 11–19.
- [65] ZHAO Y, SHEN C Y, DING L, et al. Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110046.
- [66] KOLOBKOVA E V, MAKURIN A V, DADYKIN A Y, et al. Effect of cadmium ions on the growth of CsPb_xCD_{1-x}Br₃ nanocrystals in fluorophosphate glass[J]. *Glass Phys Chem*, 2022, 48(5): 403–409.
- [67] DING L, LIU S N, ZHANG Z L, et al. Stable Zn-doped CsPbBr₃ NCs glasses toward an enhanced optical performance for WLED[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 22699–22706.
- [68] LI Z C, ZHOU D C, YANG Y, et al. Effects of crystal structure transformation on cooperative up-conversion luminescence in the Tb³⁺–Yb³⁺ Co-doped oxyfluoride glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 731: 1044–1052.
- [69] WEI K, LI P P, DUAN Y M, et al. Temperature-dependent color-tunable luminescence in CsPbBr₃: Dy³⁺ glass ceramic[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 570: 121022.
- [70] LIU S N, SHAO G Z, DING L, et al. Sn-doped CsPbBr₃ QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED[J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 937–944.
- [71] 邱建荣. 飞秒激光加工技术: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 209.
- [72] SUN K, TAN D Z, FANG X Y, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 307–310.
- [73] SUN K, LI X K, TAN D Z, et al. Pure blue perovskites nanocrystals in glass: Ultrafast laser direct writing and bandgap tuning[J]. *Laser Photonics Rev*, 2023, 17(5): 2200902.
- [74] JIN M, ZHOU W J, MA W Q, et al. The inhibition of CsPbBr₃ nanocrystals glass from self-crystallization with the assistance of ZnO modulation for rewritable data storage[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 129812.
- [75] SUN K, TAN D Z, SONG J, et al. Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: Photoinduced thermal engineering and applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(11): 2100094.
- [76] YIN X B, YANG R G, TAN G, et al. Terrestrial radiative cooling: Using the cold universe as a renewable and sustainable energy source[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 786–791.
- [77] LIU B, LI J K, CAO B Q, et al. Phosphor-aluminosilicate CsPbX₃ perovskite fluorescent glass with low formation temperature for photoluminescence display applications[J]. *ChemPhysMater*, 2023, 2(4): 323–330.
- [78] CHEN S X, LIN J D, ZHENG S, et al. Efficient and stable perovskite white light-emitting diodes for backlit display[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(18): 2213442.
- [79] TAN D Z, WANG Z, XU B B, et al. Photonic circuits written by femtosecond laser in glass: Improved fabrication and recent progress in photonic devices[J]. *AP*, 2021, 3(2): 024002.
- [80] FERREIRA P H D, FABRIS D C N, VILLAS BOAS M O C, et al. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, 136: 106742.
- [81] LIU Y, SHIMIZU M, ZHU B, et al. Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation[J]. *Opt Lett*, 2009, 34(2): 136–138.
- [82] SAMIEI S, SOHEYLI E, VIGHNESH K, et al. Exploring CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals in amorphous oxide glasses: Innovations in fabrication and applications[J]. *Small*, 2023: 2307972.
- [83] LI P P, LU Y, DUAN Y M, et al. Potential application of perovskite glass material in photocatalysis field[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(4): 2382–2392.
- [84] DING L, SHEN C Y, ZHAO Y, et al. CsPbBr₃ nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production via H₂O splitting[J]. *Mol Catal*, 2020, 483: 110764.
- [85] LIU X D, SHAO G Z, ZHANG Y J, et al. CsPbCl_{1.5}Br_{1.5} perovskite nanocrystals glasses powder optimized by Zn²⁺ for photocatalytic hydrogen production[J]. *Mol Catal*, 2021, 499: 111305.
- [86] WANG C, LIN H, ZHANG Z, et al. X-ray excited CsPb(Cl, Br)₃ perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2234–2238.
- [87] 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.

Optical Regulation and Applications of Perovskite Nanocrystals in Glass Microdomains

RUAN Chao^{1,2}, SUN Ke², LI Xinkuo^{1,2}, QIU Jianrong², TAN Dezhi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Lab, Hangzhou 311121, China; 3. College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Extended Abstract

The typical all-inorganic metal halide perovskite CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) is widely used in the field of optoelectronics due to its advantages such as tunable spectra, good monochromaticity, and high photoluminescence quantum efficiency. However, the structural instability of perovskite crystals is one of the inevitable problems affecting their practical applications.

Perovskite nanocrystal glass, with its unique advantages such as tunable emission wavelength in the visible light spectrum, ultra-high stability, high photoluminescence quantum efficiency, and good monochromaticity, is widely used in frontier areas such as optical storage, Micro-LEDs, and ultra-high-resolution displays. However, there are still some issues with perovskite nanocrystal glass in applications. For example, the dense glass network structure limits the migration and growth of nanocrystals, resulting in lower quantum efficiency compared to nanocrystals in colloids. To optimize quantum efficiency, appropriate B-site substitution ions can be selected to reduce the toxicity of Pb and to improve the stability of perovskite nanocrystals. The heat treatment process reduces the energy barrier of the glass network, promotes the migration and enrichment of perovskite ions, and regulates the glass network structure to affect the migration and aggregation of ions, thereby affecting the nucleation and growth of perovskites. Additionally, self-crystallizing glass has relatively low energy barriers and reduces energy consumption during the heat treatment process. These methods of controlling crystal quality provide opportunities for improving the quantum efficiency of perovskite nanocrystal glass.

Furthermore, controlling the size and composition of perovskite nanocrystals can achieve tunable emission wavelengths. In addition to the above methods, ultrafast lasers, with features such as energy accumulation due to multiphoton absorption, micro-explosions induced by plasma thermal expansion, and rearrangement of glass frameworks, can induce local crystallization of glass, enabling direct redistribution of regional elements and design of localized chemical compositions. These optimization measures make full-spectrum coverage possible, which benefits significantly for color rendering, lighting efficiency, and energy savings.

Perovskite nanocrystal glass exhibits excellent stability while maintaining its excellent optical properties, demonstrating tremendous potential in the field of optics. Through encapsulation in a glass matrix, the stability of perovskite nanocrystals is enhanced, ensuring long-term stability and high efficiency performance in harsh environments. The fundamental mechanisms of controlling the composition of perovskite crystals and emission wavelengths through heat treatment, ultrafast laser writing, and other methods are analyzed thoroughly. Finally, the potential applications and development prospects of perovskite nanocrystal glass in fields such as LEDs and optical storage are summarized and forecasted.

Summary and prospects Encapsulating CsPbX_3 NCs within a glass matrix has enhanced the stability of nanocrystals, enabling efficient and long-term luminescence in optical applications. To improve the PLQY and to tune the emission wavelength of CsPbX_3 NCs@glass, methods such as B-site substitution, modification of glass components, optimization of heat treatment processes, and improvement of laser processing parameters can be employed to regulate their luminescent properties. The resulting materials have been widely used in fields such as optical storage, LED displays, photocatalysis, and X-ray detection. However, the quantum efficiency of CsPbX_3 NCs@glass reported in most literatures is generally lower than that in colloidal nanocrystals since the dense glass network hinders the diffusion of CS^+ , Pb^{2+} , X^- , making direct modification and surface passivation of perovskite nanocrystals challenging. To unlock the potential applications of CsPbX_3 NCs@glass in optical fields, the other considerations are suggested to keep in mind, that is, to reduce the toxicity of Pb and to enhance the quantum efficiency of blue-band of CsPbX_3 NCs@glass. The strategies are hopeful to achieve technological leap in this area.

Key words perovskite; nanocrystal glass; optimizing quantum efficiency; regulating emission wavelength; optical storage; light-emitting diode display