

Eu²⁺/Eu³⁺ 共掺 Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 复相量子点玻璃的全光谱发射特性

刘朝奇, 徐昌富, 吕蓬勃, 孙立忠

(湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘 要: 相较于铅卤钙钛矿材料, 无铅金属卤化物因其优异的发光特性和无毒属性而受到关注。基于铯铜卤化物制备的无铅量子点玻璃, 因玻璃基质的致密性可以将铯铜卤化物与水、氧气等侵蚀性环境隔离开, 从而适应各种复杂的使用场景。本工作研究了在玻璃中原位析出的 Eu³⁺/Eu²⁺ 共掺 Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 双相量子点透明玻璃, 并通过改变 Eu₂O₃ 的掺杂量和激发波长调控光谱发射, 实现了不同色温的全光谱照明。结果表明, Eu³⁺/Eu²⁺ 的共掺杂可以实现 Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 双相量子点玻璃色温为 7 421 K、一般显色指数为 82、光致发光量子产率为 75.1% 的高效单基质冷白光发射。

关键词: 铯铜碘钙钛矿; 双相量子点玻璃; 铕离子掺杂; 单基质白光; 全光谱发射

中图分类号: O754; O754; TB32; TN383+2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3718-10

网络出版时间: 2024-11-08



近年来, 铅卤钙钛矿因其优异的光电特性、长载流子扩散寿命、低激子结合能、低制造成本等优势而受到广泛关注^[1-6], 在太阳能电池^[7]、温度传感器^[8]、LED 照明与显示^[9-13]等领域显示出巨大的应用潜力。但铅元素的毒性和低环境稳定性等缺点限制了铅卤钙钛矿的广泛应用。因此, 研究人员一直致力于寻找铅卤钙钛矿的无铅替代品, 并力求提高全无机无铅钙钛矿器件在酸、碱、强光、高热以及潮湿环境下的使用稳定性。

为摆脱铅的毒性, 与铅卤钙钛矿光电性质相当的无铅金属卤化物发光材料近年来成为新的研究热点。在众多无铅金属卤化物材料中, 铯铜卤化物具有类似于铅卤钙钛矿材料的优异发光性能, 同样能够实现高效的可见光发射, 是一类有望实现全光谱发射的类钙钛矿材料^[14-17]。铯铜卤化物类钙钛矿材料较铅卤钙钛矿材料表现出更好的稳定性, 但在强光、高热、氧气和水气下仍然极易失效而丧失其优异性能^[14, 18-19], 极大的限制了这类材料的应用, 例如, Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶(NCs)保存仅 1 d 后就会发生碘离子分离和氧化现象。

为解决这一问题, 有研究者提出在玻璃中析出

全无机卤化物钙钛矿量子点, 利用玻璃的致密性保护量子点免受水、氧气等的腐蚀, 且可以防止量子点的团聚, 并保持量子点的热稳定性^[20-23]。基于这一策略, 采用铯铜卤化物制备的量子点玻璃具有显著提高的稳定性^[20-21, 24]。Gao 等^[21]报道了环境保存超过 15 个月在 310 nm 紫外光激发下发射白光的铯铜碘双相量子点玻璃, 其光致发光量子效率(PLQY)为 7.23%。Chen 等^[20]报道了在水中浸泡了 80 d 的 Cs₂CuCl₄ NCs 玻璃, 仍在 465 nm 处有稳定的蓝色发射带, PLQY 为 3.15%。Huang 等^[24]报道了在水中稳定发光超过 30 d 的 Cs₃Cu₂I₅ 量子点玻璃, PLQY 为 63.3%。但这些工作中制备的铯铜碘量子点玻璃都面临着透明度低、发光特性不可有效调控等问题。而稀土离子掺杂是解决这些问题可行的策略, 如在原料中引入氧化铕不仅可以提供游离氧澄清玻璃, 还可以提供 Eu²⁺/Eu³⁺ 补充蓝/红光发射。

本工作采用一步熔融冷淬法获得了透明的 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂 Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 双相量子点玻璃, 得到了色温(C)为 7 421 K、一般显色指数(R)为 82、PLQY 为 75.1% 的全光谱冷白光发射, 提出了一种

收稿日期: 2024-03-08。 修订日期: 2024-05-16。

基金项目: 中国博士后科学基金面上资助(2022M722665); 湖南省自然科学基金项目资助(2023JJ40621)。

第一作者: 刘朝奇(2000—), 男, 博士研究生。

通信作者: 吕蓬勃(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-03-08. Revised date: 2024-05-16

First author: LIU Zhaoqi (2000—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 202221551502@smail.xtu.edu.cn

Correspondent author: LV Pengbo (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: pengbo.lyu@xtu.edu.cn

利用单一波长光源激发单基质材料获得全光谱照明的可靠思路。

1 实验

1.1 样品制备

玻璃成分为 20%(摩尔分数,下同) SiO_2 –50% B_2O_3 –5% ZnO –3% Al_2O_3 –10% Cs_2CO_3 –12% NaI , 所有试剂均为分析纯,均来自阿拉丁试剂(上海)有限公司。为使玻璃中析出双相量子点,需要在玻璃中额外加入下列物质:加入 1%(摩尔分数,下同)的 CuI 使玻璃中析出铯铜碘,加入 0.04% SnO 使 Cu^+ 不被氧化,加入 1% CaO 促进铯铜碘在玻璃中析出,加入 1% MnO 降低玻璃黏度,加入 $x\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ (原始试剂纯度为 99.99%, $x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) 增强玻璃的红色、蓝紫色及紫外发光,采用熔融淬火法进行制备,根据掺杂 Eu_2O_3 的用量命名为 E_x 。按化学计量比精准称取各原料后,在玛瑙研钵中将组分研磨充分混匀,倒入刚玉坩埚。在高温炉中以 1 523 K 熔融 15 min 后取出,并立刻将熔融玻璃倒入在 623 K 下预热好的铜模具中保温 6 h 后随炉冷却,以消除内应力。随后将玻璃放入退火炉中进行析晶退火处理。最后,切割玻璃进行表征。采用相同制备方案制备了 $\text{E}_{0.05}\text{S}_0$ (S_0 代表 SnO 含量为 0),用以分辨 SnO 对 Eu^{3+} 的还原作用。

采用沉淀法和蒸发结晶法制备了 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 纳米晶,用以明确玻璃内非 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 结构内 Cu^+ 的存在形式。称取 5 mmol CsI 和 0.1 mmol Cu_2O 放置在 25 mL 玻璃烧杯中,滴加 1 mL 冰醋酸和 4 mL 二甲基亚酰胺,在 60 °C 和 400 r/min 的条件下充分搅拌 5 h,分离上层清液和沉淀,将沉淀用异丙醇充分清洗后,分别在 70 °C 干燥结晶,结晶后的样品分别命名为 $\text{CsI}:\text{Cu}^+@\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 。

1.2 表征

用 Ultima IV 型 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD, 日本)分析玻璃样品内的晶相组成。用 SmartFluo-QY 型稳态荧光光谱仪(中国)分析玻璃样品的激发光谱、发射光谱和 PLQY,并利用系统自带软件分析计算 C 、色坐标(CIE)和 R 。采用 DSC404F3 型差示扫描量热仪(DSC, 德国)测定玻璃样品的玻璃转变温度(T_g)和玻璃析晶温度(T_c)。采用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国)分析玻璃样品内元素价态及相对强度比。采用 CARY100 型紫外可见分光光度计(美国)分析玻璃样品的吸收光谱。采用 FLS 1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国)

分析玻璃样品的荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 为 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 量子点玻璃 E_0 从室温到 873 K 的 DSC 曲线图。紫外激发的荧光材料因长时间连续工作会积攒大量热能,这便要求这类材料拥有良好的热稳定性。一般而言,高的玻璃转变温度 T_g 通常表示玻璃的热稳定性好。为使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 析晶,对经去应力退火后的玻璃样品进行 DSC 测试,测得其玻璃转变温度 T_g 和析晶温度 T_c 等信息。由图 1a 可见, T_g 高达 652 K, T_c 为 717 K。

图 1b 为玻璃样品 E_0 经 623 K 保温 6 h 的去应力退火后的 XRD 谱。如图 1b 所示,玻璃样品的 X 射线衍射峰与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (PDF 79–0333)、 CsCu_2I_3 (PDF 77–0069) 和 CsI (PDF 89–4257) 吻合良好,表明在硼硅酸盐玻璃基质中成功析出了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 双相量子点。由图 1b 和图 1c 可见,将稀土离子 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 引入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 量子点玻璃中并不会破坏 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 的结构,可保证多发光中心的共存。

图 1d 为上层清液蒸发结晶后样品 $\text{CsI}:\text{Cu}^+@\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 XRD 谱。如图 1d 所示, $\text{CsI}:\text{Cu}^+@\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 XRD 峰与 CsI (PDF 89–4257) 高度吻合,且结晶存在择优取向,但在 26° 附近存在些许微弱的杂峰,经对比认为该部分衍射峰来自 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 。图 1e 为沉淀 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 的 XRD 谱,衍射峰与 CsI (PDF 89–4257) 完全吻合,不存在结晶的择优取向和来自 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的杂峰,这说明 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 较 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 更难溶于二甲基亚酰胺,且在 70 °C 加热条件下 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 共同析出时, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 会诱导 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 出现择优取向。在 E_x 内同时析出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、 CsCu_2I_3 和 CsI 时, CsI 却没有出现择优取向性,这表明在 E_x 中不存在 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$, Cu^+ 以 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 和游离 Cu^+ 的形式存在于玻璃内。

2.2 光学性质分析

$\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 双相量子点玻璃 E_0 的发光性能如图 2 所示。基于 DSC 对 E_0 样品在 520 °C 和 560 °C 热处理 10 h,其样品照片以及对应的吸收光谱如图 2a 所示,随着热处理温度升高,玻璃从透明变为乳浊,导致吸收边从 320 nm 红移至 460 nm。从图 2b 和图 2c 可见,随着监测波长的增加,激发峰的位置主要位于 200~380 nm 之间,激发峰与发射

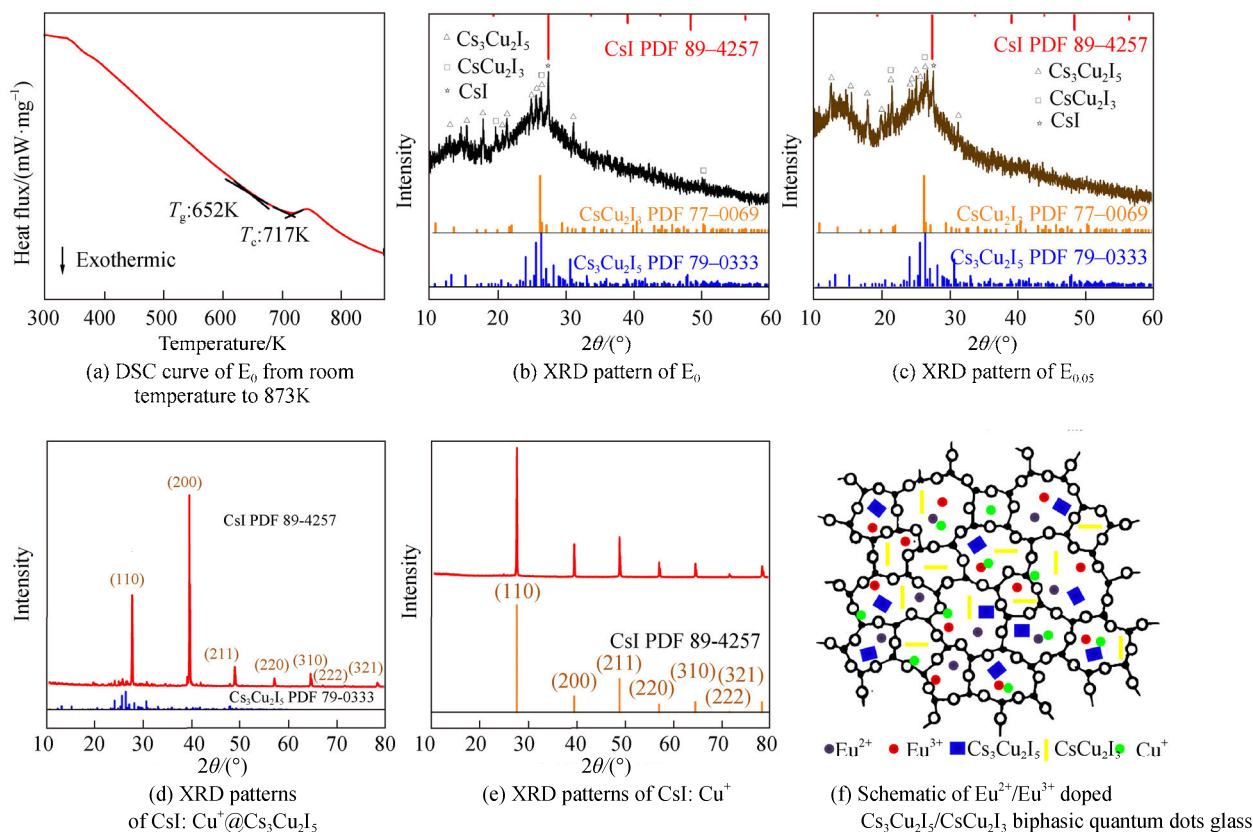


图1 不同 Eu_2O_3 掺杂量的玻璃的 DSC 曲线和 XRD 谱, $\text{CsI}:\text{Cu}^+@ \text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 XRD 谱, 以及量子点玻璃示意图

Fig. 1 DSC and XRD spectra of glasses with different Eu_2O_3 doping levels, XRD spectra of $\text{CsI}^+@ \text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, and a schematic diagram of quantum dot glass

峰之间重叠部分非常少, 说明 Stokes 偏移大, 各发光中心之间几乎不存在自吸收。由图 2c 可见, E_0 玻璃的发射波段位于 350~750 nm 之间, 呈现出超宽带发光, 这是因为使用单波长激发光能够同时激发 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相发光, 其中 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发光中心位于 460 nm、 CsCu_2I_3 的发光中心位于 562 nm(图 2d)^[16, 25]。由于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的最佳激发波长较 CsCu_2I_3 的小约 30 nm^[25], 随着激发波长的增加, 最佳激发波长由 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 相逐渐过渡到 CsCu_2I_3 相, 相应的发光中心也从 460 nm 红移到了 545 nm(图 2c), 其 PLQY 也随着激发波长的红移整体呈现下降趋势, 这与 CsCu_2I_3 相较 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 相 PLQY 低一致^[26–27](图 4d)。从图 2c 中还可以看出, 在 350~750 nm 范围内, 所有发射光谱(PL)均表现出超过 110 nm 的半峰宽(FWHM), 且随着激发中心的红移, FWHM 由 119 nm 增长到 168 nm 而随后略有下降(图 2f), 再次说明了玻璃 E_0 中存在着不止 1 个发光中心。

Shi 等^[28]和 Parent 等^[29]的工作指出, Cu^+ 在玻璃内存在 $3d^94s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 的跃迁, 在紫外区表现出广泛的吸收, 在可见光区表现出 451、470、520、598 nm 和 695 nm 的发射。Gao 等^[21]和 Huang 等^[24]的报道

可知在铯铜碘量子点玻璃内普遍存在 Cu^+ 在 520 nm 左右的发射, 这与本工作制备的 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 在 450 nm 处的蓝光发射很一致, 与上述结论在 E_x 中不存在 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$, Cu^+ 以 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 和游离 Cu^+ 的形式存在于玻璃内相一致(图 3d 和图 3e)。为了明确各个发光中心, 将发光峰进行了高斯分解(图 2d), 拟合结果表明, 其 3 个发光峰分别源自于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、游离的 $\text{Cu}^{+[30–32]}$ 和 CsCu_2I_3 , 从图 2d 中还可以看出, Cu^+ 的发光明显要弱于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 2 相, 说明发光主要源自 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 2 相。从图 2a 和图 2b 可以看出, 随激发波长从 255 nm 逐渐增加到 340 nm 的过程中, 玻璃的吸收中心逐渐从 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 红移向 CsCu_2I_3 , 这与研究报道一致^[25, 27]。

E_0 在不同激发波长光激发下的发光 CIE (图 2e), 可以明显的看出 E_0 的发光颜色随着激发中心的红移而从蓝绿光转变为白光发射。在 340 nm 激发下, E_0 的相关 C 为 5 003 K、R 为 71(图 2e), 显色效果较差。由图 2f 可见, 随着激发波长的增加, C 明显降低, 且显色指数略有下降。这些结果表明, 无掺杂的本征 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 双相量子点玻璃材料难以实现理想的白光发射。

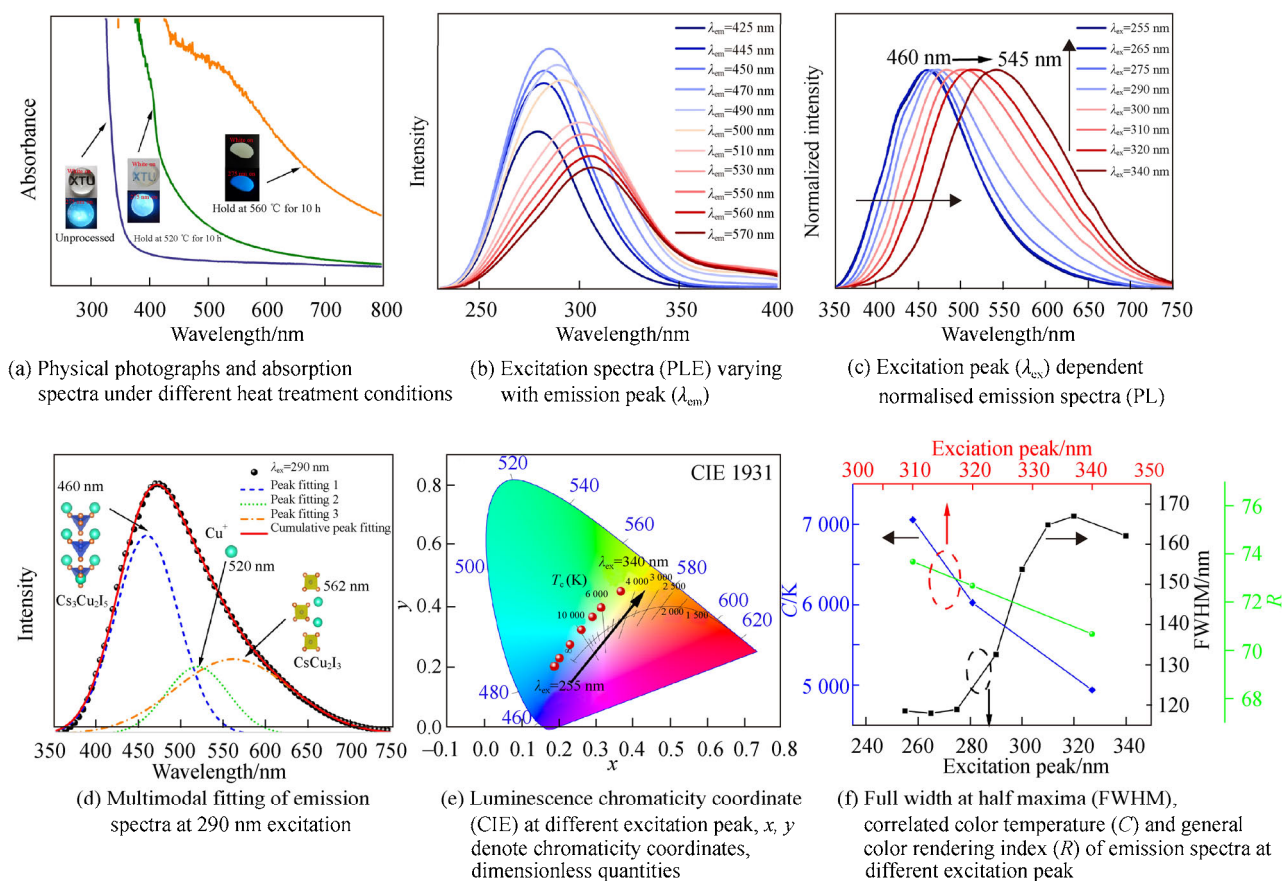


图 2 E_0 不同热处理条件下的实物图和吸收光谱, 随监测波长变化和归一化的激发光谱, 290nm 激发下发射光谱的多峰拟合, 不同激发波长下的色坐标(CIE)图、半峰宽(FWHM)、相关色温(C)和一般显色指数(R)

Fig. 2 Photographs and absorption spectra under different heat treatment conditions for E_0 , excitation spectra at various monitored wavelengths and normalized excitation spectra, multi-peak fitting of emission spectra under 290 nm excitation, chromaticity diagrams (CIE) at different excitation wavelengths, full width at half maximum (FWHM), correlated color temperature (C), and general color rendering index (R)

为提高玻璃 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相量子点玻璃显色性并改善其发光性能, 在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相量子点玻璃中进行 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺。因为, Eu^{3+} 的红光补充和 Eu^{2+} 的蓝光补充, 有助于提高发射光谱的发光均匀度, 提高显色指数。图 3 为样品 $\text{E}_{0.1}$ 的量子点玻璃的 PL、PLE 和 CIE。由图 3a 可见, 玻璃样品 $\text{E}_{0.1}$ 的 PLE 随监测波长增加而红移, 先后出现了 Eu^{2+} 、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、 Cu^+ 、 CsCu_2I_3 和 Eu^{3+} 的特征激发峰。由图 3b 可见, 发光特征随激发波长的红移而出现了显著的变化, 相继表现出对应于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、 Cu^+ 、 CsCu_2I_3 、 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的特征发射峰。如图 3d 和图 3e 所示, 化学合成的 $\text{CsI}:\text{Cu}^+$ 晶体在 450 nm 处荧光与玻璃中的 Cu^+ 发光(520 nm)不一致, 进而确认了 E_0 样品中 520 nm 处荧光来自于玻璃基体中的 Cu^+ 。 Eu_2O_3 的引入为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相量子点玻璃提供了发射中心源自 Eu^{2+} 位于 415 nm 的蓝光发射和源自 Eu^{3+} 位于 590、615、655 nm 和 700 nm

的橙、红和深红光发射^[33-35]。 Eu^{2+} 的出现是因为 SnO 对 Eu^{3+} 的还原作用。经对比 $\text{E}_{0.05}$ 和 $\text{E}_{0.05}\text{S}_0$ 在 315 nm 激发下的归一化发射光谱, 可以清楚的看到, 无 SnO 的样品不具备 Eu^{2+} 在 415 nm 左右的发射, 而有 SnO 存在的情况下存在 1 个较为明显的发射峰, 这充分说明了存在 SnO 的情况下, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} (图 3f 和图 3g)。由图 3c 可见, PL 的 CIE 先红移再蓝移再红移的“之”字变化, 这是因为随着激发波长的增加, 主发射峰最大贡献来源由 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (450 nm) 向 CsCu_2I_3 (567 nm)、 Eu^{2+} (415 nm)、 Eu^{3+} (615 nm) 逐渐过渡。图 3c 插图显示, $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的引入使得 $\text{E}_{0.1}$ 在 310 nm 激发下能发出明亮的白光。

为了进一步探究 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相透明量子点玻璃中掺入 Eu_2O_3 的摩尔分数对玻璃样品的发光特性的影响, 采用不同掺量的 Eu_2O_3 掺杂了双相量子点玻璃样品(E_x), 其随激发波长变化的显色特征变化如图 4 所示。随着 Eu_2O_3 掺入量的增加, 玻

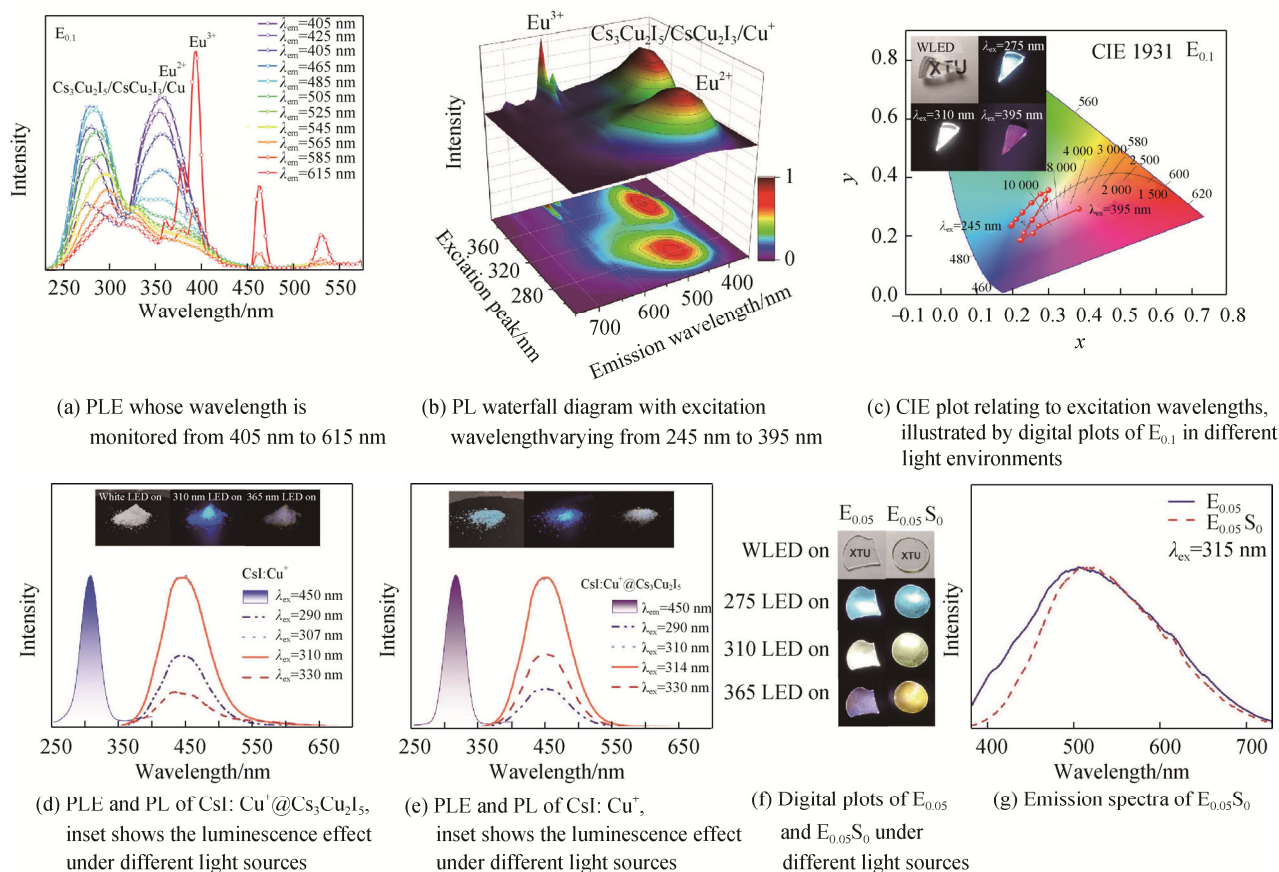


图3 E_{0.1} 监测和激发波长变化的 PL 图, 与激发波长相关的 CIE 图, CsI:Cu⁺@Cs₃Cu₂I₅ 和 CsI:Cu⁺ 的激发光谱和发射光谱, E_{0.05} 和 E_{0.05}S₀ 的数码照片和发射光谱

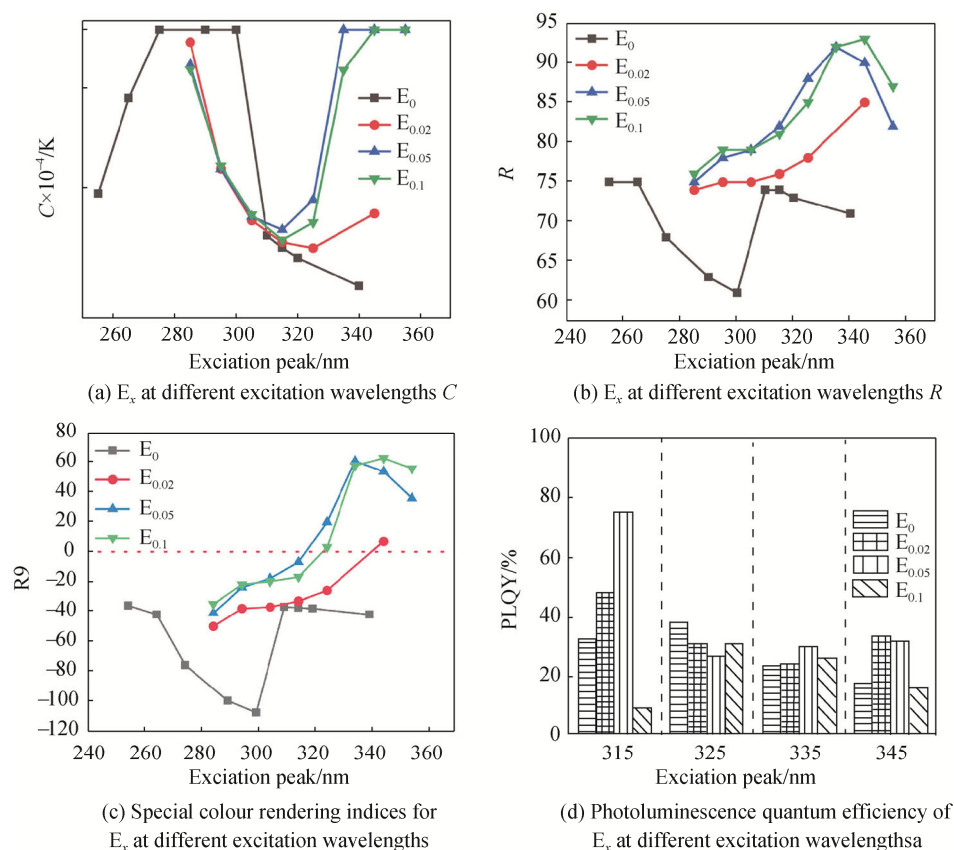
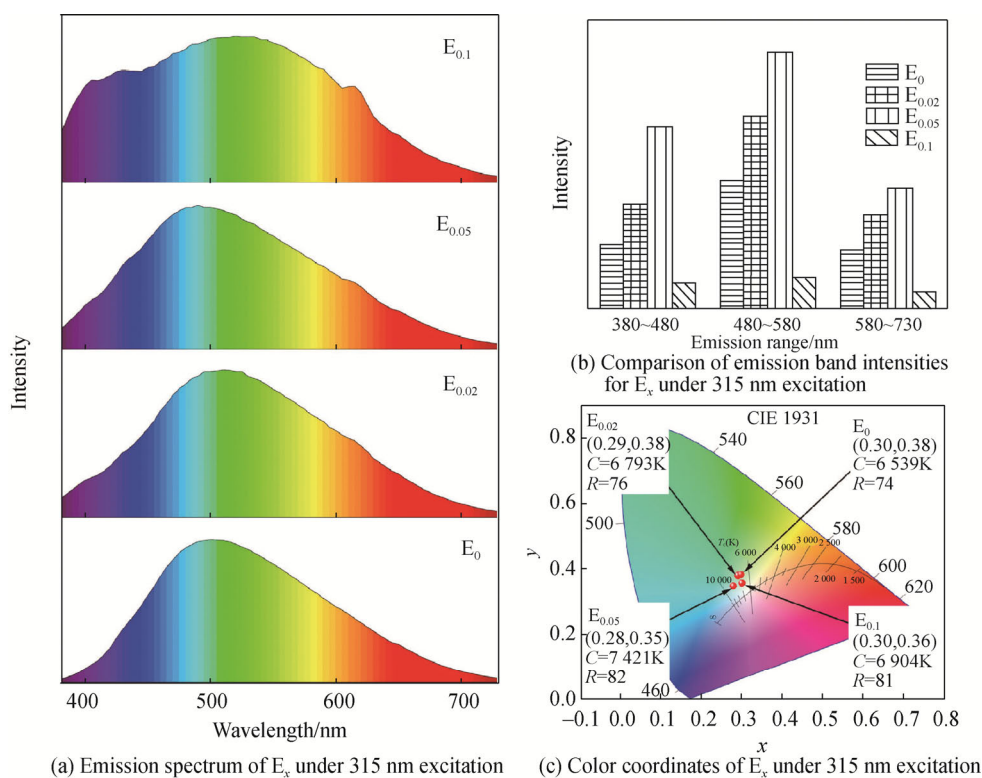
Fig. 3 E_{0.1} PL plots for monitoring and excitation wavelength changes, CIE plots versus excitation wavelength, excitation spectra and emission spectra of CsI:Cu⁺@Cs₃Cu₂I₅ and CsI:Cu⁺, digital photographs and emission spectra of E_{0.05} and E_{0.05}S₀

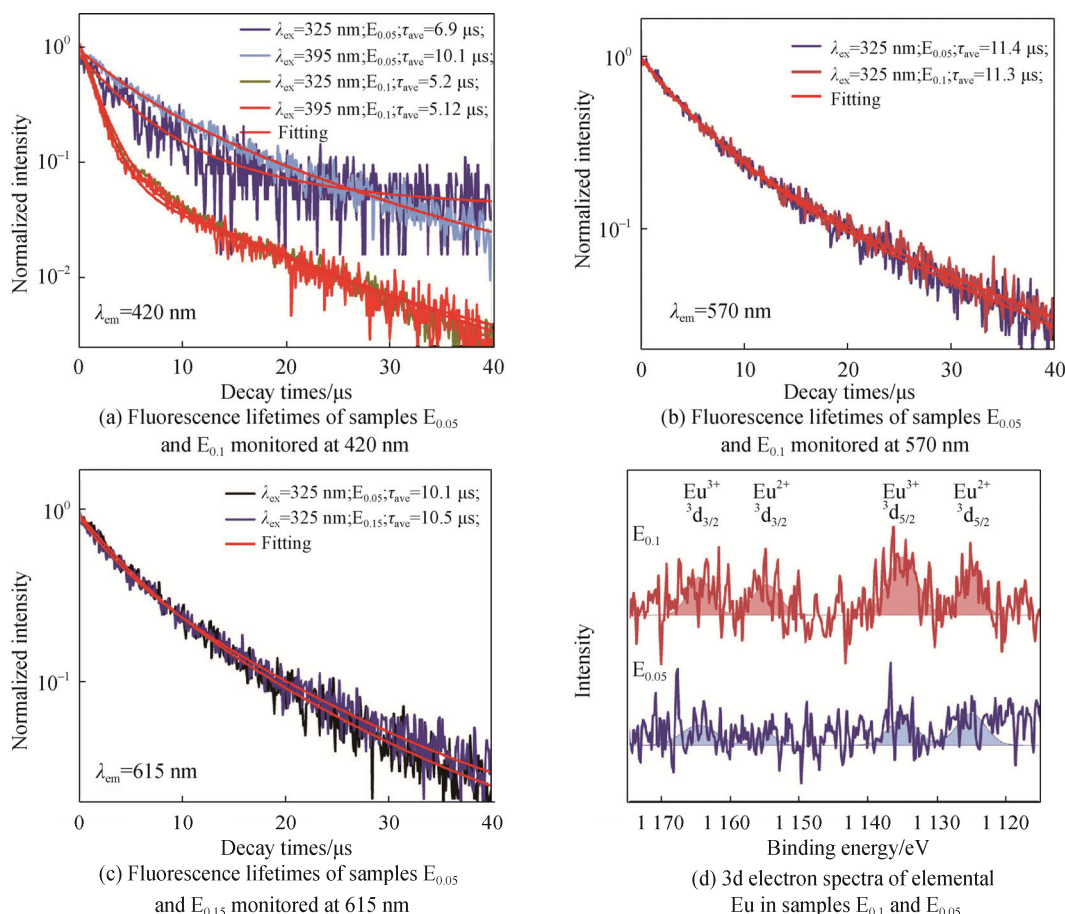
璃样品 E_x 相较于未掺杂 Eu₂O₃ 的 E₀, 其 C 在激发光波长位于 300~340 nm 范围内升高(图 4a), 同时 R (图 4b)和特殊显色指数 R₉ (图 4c)得到了显著提高, 且随着 x 增大, 提高效果逐渐增强, 这些结果说明 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂能够改善 Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ 双相量子点玻璃显色特征。尤其值得注意的是, Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂之后, 测得其在不同紫外光(UV)激发下的 PLQY, 在某些波长的激发下得到明显提高(图 4d), 特别是在 315 nm 的激发下, 其 PLQY 最高达到了 75.1%。

测量了玻璃样品 E_x 在 315 nm UV 激发的发射光谱, 如图 5a 所示。发射光谱显示, Eu²⁺/Eu³⁺ 的掺入拓宽了发射谱, 提高了显色指数。图 5b 对比了不同玻璃样品 E_x 在 380~480、480~580 nm 和 580~730 nm 3 个区间的发光强度对比, 各波段随 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺入量的增加出现积分强度先增加后减少的现象, 这与同激发波长下的 PLQY 变化趋势相同。由图 5c 可见, x=0.05 的 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂使得玻璃样品实现了 CIE 为(0.28, 0.35)、C 为 7421 K、R 为 82 的紫外激

发单基质白光发射。

为了明确 Eu³⁺/Eu²⁺ 的引入对玻璃样品中 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶和 CsCu₂I₃ 纳米晶荧光性能的影响, E_{0.05} 和 E_{0.1} 样品的荧光衰减曲线如图 6a~图 6c 所示。在图 6a 中, 395 nm 激发下 Eu²⁺ (此时只有 Eu²⁺ 发光) 的荧光寿命随 Eu₂O₃ 掺杂浓度升高从 10.1 μs (E_{0.05}) 降低至 5.12 μs (E_{0.1}), 可归因于 Eu²⁺ 的浓度淬灭; 325 nm 波长可以同时激发 Eu²⁺ 和 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶, 其荧光寿命从 6.9 μs (E_{0.05}) 降低至 5.2 μs (E_{0.1}), 这些变化说明玻璃样品的蓝光受到 Eu²⁺ 浓度淬灭的影响显著。E_{0.05} 和 E_{0.1} 样品的黄光(570 nm)发射(对应 CsCu₂I₃ 纳米晶)荧光寿命均维持在约 11.4 μs, 说明 CsCu₂I₃ 纳米晶与 Eu³⁺/Eu²⁺ 之间不存在明显的能量传递过程。由图 6c 可见, 615 nm 波长发射(对应 Eu³⁺) 的荧光寿命从 10.1 μs (E_{0.05}) 增加至 10.5 μs (E_{0.1}), 该现象与玻璃中 Eu³⁺ 相对含量的增加会导致浓度淬灭的推论相悖, 可归因于 Eu³⁺ 与 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶和 Eu²⁺ 之间的能量传递过程。

图 4 E_x 在不同激发波长下的 C 、 R 、特殊显色指数($R9$)、光致发光量子效率Fig. 4 C , R , special color rendering index ($R9$), photoluminescence quantum efficiency of E_x at different excitation peak图 5 E_x 在 315 nm 激发下的发射光谱, 不同发射波段的强度对比和 CIEFig. 5 Emission spectra, intensity ratio of different emission bands and CIE of E_x excited at 315 nm



τ_{ave} is the luminescence lifetime.

图6 $E_{0.05}$ 和 $E_{0.1}$ 样品在 325 nm 和 395 nm 激发下分别监测 420 nm、570 nm 和 615 nm 的荧光寿命以及 $E_{0.1}$ 和 $E_{0.05}$ 样品中 Eu 元素的 3d 电子能谱图

Fig. 6 Fluorescence lifetimes of $E_{0.05}$ and $E_{0.1}$ samples at 420 nm, 570 nm, and 615 nm monitored under 325 nm and 395 nm excitation, 3d electron spectra of elemental Eu in samples $E_{0.1}$ and $E_{0.05}$

为了计算玻璃中 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 的相对含量, 测试 $E_{0.1}$ 和 $E_{0.05}$ 样品中 Eu 元素的 3d 电子能谱图, 如图 6d 所示, 随着 Eu 元素引入量的增加, Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 的相对强度比由 62.6% 降低至 41.3%, 说明 $E_{0.05}$ 样品中 Eu^{2+} 相对含量要高于 $E_{0.1}$ 样品。

2.3 稳定性分析

为了对玻璃样品的稳定性进行评估, 对放置超过 3 个月的样品 $E_{0.1}$ 进行了变温光谱测试(图 7a)。发现样品随着温度的升高, FWHM 逐渐从 237 nm 缩窄至 162 nm(图 7b)。PL 积分强度随样品温度升高而逐渐下降, 出现了明显的热猝灭现象, 在 380 K 处下降到室温积分强度的 52.97%(图 7c)。稀土离子 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 发光强度随温度升高下降, 但发光中心没有发生偏移现象。 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 双相量子点则在持续升温影响下, 发光强度逐渐下降, 同时共同作用的发光中心发生了蓝移, 从 496 nm 移动到 468 nm, 这是在玻璃环境内 CsCu_2I_3 量子点相较于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 量

子点的热稳定性差。经拟合 $E_{0.1}$ 在 315 nm 激发下的发射光谱, 见图 7d, 拟合峰 1~4 分别对应 Eu^{2+} 、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、 Cu^+ 、 CsCu_2I_3 , 拟合峰 5~8 则来自 Eu^{3+} 。进一步对宽带荧光按照图 7d 进行分峰拟合, 比较 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶、 CsCu_2I_3 纳米晶与 Cu^+ 离子的相对荧光强度, 可以发现 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶(460 nm)的荧光强度占比随着温度升高而从 41% 增加至 67%, CsCu_2I_3 纳米晶的荧光强度占比(562 nm)从 39% 降低至 24%, 而 Cu^+ 的荧光强度占比从 20% 降低至 9%, 这表明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶具有更优异的抗热猝灭能力(图 7e)。分析放置 3 个月后的样品与原始样品在 315 nm 激发下发射光谱的照明指数发现, 放置 3 个月的样品发射中心从 520 nm 蓝移到 496 nm, CIE 从 (0.30, 0.36) 漂移到 (0.29, 0.33), C 从 6 904 K 增加到 8 127 K, R 从 81 增加到 86.4, 尽管发光性能未出现明显劣化, 但也说明该类型量子点玻璃的稳定性还有进一步提升的空间。

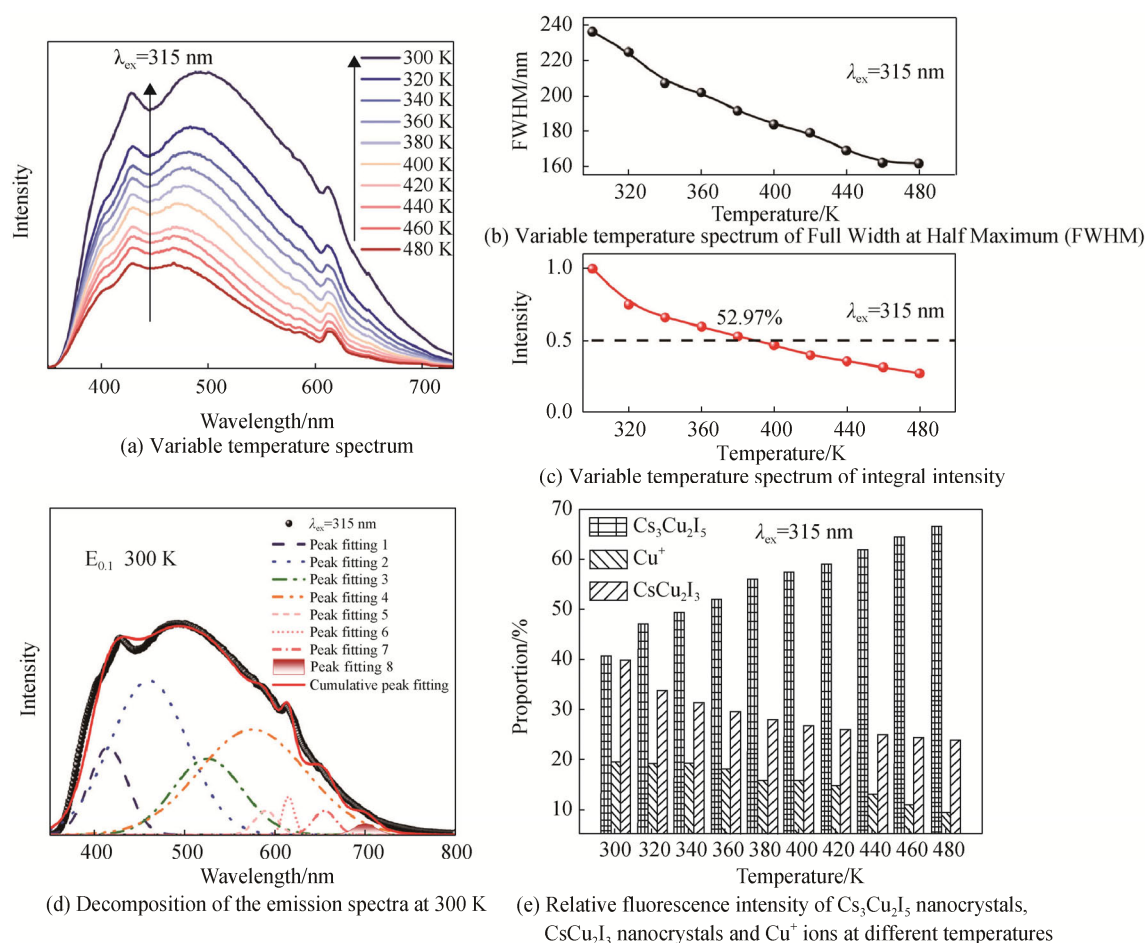


图 7 $E_{0.1}$ 在 315 nm 激发下的光谱分析和不同温度下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶、 CsCu_2I_3 纳米晶与 Cu^+ 离子的荧光强度的相对比。
Fig. 7 $E_{0.1}$ Spectral analysis of under 315 nm excitation and relative fluorescence intensity of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals, CsCu_2I_3 nanocrystals and Cu^+ ions at different temperatures.

3 结论

利用一步熔融淬火法制备了透明的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 双相量子点玻璃, 通过调节 Eu_2O_3 的掺杂量, 获得了全光谱冷白光发射的荧光玻璃材料。在 Eu_2O_3 的掺杂量为 0.05% (摩尔分数) 时, 获得了 PLQY 为 75.1%、CIE 为 (0.28, 0.35)、 C 为 7421 K、 R 为 82 的紫外激发单基质冷白光发射。本工作为实现高显色指数的单基质白光发射荧光玻璃提供了一种可行的策略。

参考文献:

- [1] PENG M, SUN S B, XU B, et al. Polymer-encapsulated halide perovskite color converters to overcome blue overshoot and cyan gap of white light-emitting diodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(25): 2300583.
- [2] 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.
- [3] YANG X Y, MA L, YU M T, et al. Focus on perovskite emitters in blue light-emitting diodes[J]. *Light Sci Appl*, 2023, 12(1): 1566-1582.
- [4] WANG Q, TONG Y, YE H T, et al. Dual-protective CsPbX_3 perovskite nanocomposites with improved stability for upconverted lasing and backlight displays[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(34): 11548-11555.
- [5] SERAFINI P, VILLANUEVA-ANTOLÍ A, ADHIKARI S D, et al. Increasing the performance and stability of red-light-emitting diodes using guanidinium mixed-cation perovskite nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2023, 35(10): 3998-4006.
- [6] 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.
- [7] ZHOU S, FU S Q, WANG C, et al. Aspartate all-in-one doping strategy enables efficient all-perovskite tandems[J]. *Nature*, 2023, 624(7990): 69-73.
- [8] YU Y X, SHAO G Z, DING L, et al. Ultra-stable Eu^{3+} -doped CsPbCl_2Br perovskite quantum dots glass for optical temperature sensing[J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(12): 1497-1505.
- [9] ZHOU W, SHEN Y, CAO L X, et al. Manipulating ionic behavior with bifunctional additives for efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(27): 2301425.

- [10] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, et al. Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by co-spacer cations[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(36): e2204460.
- [11] LIU Z, QIU W D, PENG X M, et al. Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(43): e2103268.
- [12] CHEN Z M, LI Z C, CHEN Z, et al. Utilization of trapped optical modes for white perovskite light-emitting diodes with efficiency over 12%[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 456–466.
- [13] 曹恩豪, 周大成, 刘莹, 等. CsPbX₃ 量子点微晶玻璃的光学性能研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 1132–1142.
CAO Enhao, ZHOU Dacheng, LIU Ying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(4): 1132–1142.
- [14] LUO Z S, LI Q, ZHANG L M, et al. 0D Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br, and Cl) nanocrystals: Colloidal syntheses and optical properties[J]. *Small*, 2020, 16(3): 1905226.
- [15] JUN T, SIM K, IIMURA S, et al. Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(43): e1804547.
- [16] ROCCANOVA R, YANGUI A, SEO G, et al. Bright luminescence from nontoxic CsCu₂X₃ (X = Cl, Br, I)[J]. *ACS Mater Lett*, 2019, 1(4): 459–465.
- [17] ROCCANOVA R, YANGUI A, NHALIL H, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield in blue-emitting Cs₃Cu₂Br_{5-x}I_x (0 ≤ x ≤ 5)[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(3): 269–274.
- [18] LI X M, CHEN J X, YANG D D, et al. Mn²⁺ induced significant improvement and robust stability of radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ for high-performance nuclear battery[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3879.
- [19] LI T, MO X M, PENG C Y, et al. Distinct green electroluminescence from lead-free CsCuBr₂ halide micro-crosses[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(31): 4554–4557.
- [20] CHEN H, GAO Z R, LV P B, et al. Blue luminescence of Cs₂CuCl₄ glass ceramics with long-term water-resistance stability[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 597: 121867.
- [21] GAO Z R, XU C F, CHEN H, et al. Ultrabroadband emission from CsCu₂I₃/Cs₃Cu₂I₅ dual-phase glass-ceramics with long-term stability[J]. *ACS Appl Opt Mater*, 2023, 1(1): 481–490.
- [22] LIN J D, LU Y X, LI X Y, et al. Perovskite quantum dots glasses based backlit displays[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 519–528.
- [23] AI B, LIU C, WANG J, et al. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(9): 2875–2877.
- [24] HUANG L J, YE H T, XIANG W D, et al. *In situ* precipitation of Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals in inorganic glass with long-term water stability for X-ray imaging[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(25): 8524–8532.
- [25] GU Y Z, YAO X, GENG H X, et al. Highly transparent, dual-color emission, heterophase Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ nanolayer for transparent luminescent solar concentrators[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(34): 40798–40805.
- [26] VASHISHTHA P, NUTAN G V, E GRIFFITH B, et al. Cesium copper iodide tailored nanoplates and nanorods for blue, yellow, and white emission[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(21): 9003–9011.
- [27] LIU S N, YUE Y F, ZHANG X H, et al. A controllable and reversible phase transformation between all-inorganic perovskites for white light emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(25): 8374–8379.
- [28] SHI Y F, WEI R F, GUO J L, et al. Influence of optical basicity on Cu⁺ luminescence in aluminosilicate oxyfluoride glasses[J]. *Front Mater*, 2019, 6: 246.
- [29] PARENT C, BOUTINAUD P, LE FLEM G, et al. Monovalent copper-activated oxygenated insulators[J]. *Opt Mater*, 1994, 4(1): 107–113.
- [30] WEI R F, MA C G, WEI Y L, et al. Tunable white luminescence and energy transfer in novel Cu⁺, Sm³⁺ Co-doped borosilicate glasses for W-LEDs[J]. *Opt Express*, 2012, 20(28): 29743–29750.
- [31] LV T S, XU X H, YU X, et al. Tunable mission and trichromatic white-emitting in oxyfluoride glasses by utilization of Cu⁺ ions as multiple energy-transfer creators[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(9): 2897–2902.
- [32] JIMÉNEZ J A. Emission properties and temperature dependence of Cu⁺ luminescence in the CaO–CaF₂–P₂O₅ ternary glass system Co-doped with CuO and SnO[J]. *J Phys Chem Solids*, 2015, 85: 212–217.
- [33] 李曜. 掺 Eu²⁺ 的硼铝酸盐玻璃的研制[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
LI Yao. Development of borosilicate glass doped with Eu²⁺ [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [34] ZHENG X X, YANG M L, WANG G H, et al. Luminescence tuning of Tb/Eu Co-doped zinc aluminoborosilicate glasses for white LED applications[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(17): 26608–26615.
- [35] GUO H, LI J J, LI F, et al. Origin of white luminescence in Ag-Eu co-doped oxyfluoride glasses[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(6): 165–168.

Full Spectrum Emission Performance of Eu²⁺/Eu³⁺ Co-doped Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ Dual-Phase Quantum Dots Glass

LIU Zhaoqi, XU Changfu, LV Pengbo, SUN Lizhong

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Extend Abstract

Introduction Lead halide perovskites have attracted much attention in optoelectronic research due to their exceptional properties, such as long carrier diffusion lengths, low exciton binding energies, and cost-effective production. However, their inherent lead toxicity and poor environmental stability have challenges, restricting their wider adoption. It is thus important to search for safer, lead-free alternatives. Cesium copper halides emerge as promising candidates, offering the similar photoluminescent properties and potential for full-spectrum emission. Nevertheless, these materials still suffer from degradation under harsh conditions, which limits

their practical use. Embedding cesium copper halides in glass matrices can enhance the stability *via* protecting the quantum dots from environmental factors like moisture and oxygen. However, challenges such as low transparency and limited tunability remain. To overcome these issues, the introduction of rare-earth ions like europium ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) into the glass matrix is proposed. In this work, transparent $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ dual-phase quantum dot glass was synthesized by an one-step melt-quenching method. The resulting glass exhibits a full-spectrum cold white light emission with a correlated color temperature (C) of 7 421 K, a general color rendering index (R) of 82, and a photoluminescence quantum yield of 75.1%.

Methods In this study, a transparent $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ biphasic quantum dot glass was synthesized by an one-step melt-quenching method. The glass composition designed was 20% SiO_2 , 50% B_2O_3 , 5% ZnO , 3% Al_2O_3 , 10% Cs_2CO_3 , and 12% NaI , all in molar percentages. To induce the precipitation of biphasic quantum dots within the glass matrix, additional components were introduced, *i.e.*, 1% CuI to promote the formation of cesium copper iodide, 0.04% SnO to prevent the oxidation of Cu^+ , 1% CaO to facilitate the precipitation process, and 1% MnO to reduce the viscosity of the glass. Various concentrations of Eu_2O_3 (*i.e.*, 0%, 0.02%, 0.05%, and 0.10%) were added to enhance the glass emission properties.

The crystalline phases in the glass were determined by X-ray diffraction (XRD). The glass transition temperature and crystallization temperature were determined by differential scanning calorimetry (DSC) as indicatives of the thermal stability of the glass. The photoluminescence (PL) spectra were employed to evaluate the optical properties of the glass (*i.e.*, the emission spectrum, quantum yield, and R). The oxidation states of the elements within the glass were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, providing an insight into the distribution of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. The absorption spectra of the glass were characterized by UV-visible spectrophotometry.

Results and Discussion The results demonstrate that the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ biphasic quantum dot glass exhibits enhanced photoluminescent properties, compared to the undoped samples. The introduction of Eu_2O_3 can increase the overall emission intensity and broaden the emission spectrum, resulting in a full-spectrum cold white light emission. Specifically, the glass doped with 0.05% Eu_2O_3 achieves a photoluminescence quantum yield of 75.1%, with a C of 7421 K and a general R of 82. These results indicate that the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doping effectively improves the glass emission characteristics *via* providing additional emission centers in the blue and red regions of the spectrum, attributed to Eu^{2+} and Eu^{3+} , respectively. The structural analysis shows the effective incorporation of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ions into the $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ matrix without disrupting the existing crystal structures. The XRD patterns indicate that the doped glass maintains the characteristic diffraction peaks of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ and CsCu_2I_3 , indicating that the addition of Eu_2O_3 does not alter the fundamental crystal structure of the biphasic quantum dots. Moreover, the DSC analysis reveal a high glass transition temperature of 652 K and a crystallization temperature of 717 K, indicating that the doped glass has an excellent thermal stability. The glass samples are also subjected to long-term stability tests, showing a minimal degradation in their optical properties after three months of storage. The photoluminescence spectra of the stored samples exhibit only minor shifts in emission peak positions and intensity, indicating that the glass retains its luminescent properties. In addition, the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doping also improves the glass transparency and color rendering capabilities. The doped glass samples have a higher degree of transparency, compared to the undoped samples, which is attributed to the clarifying effect of Eu_2O_3 . The $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ions provide complementary blue and red emission, thus enhancing the overall color rendering and allowing for the production of cold white light with a high color quality. The improved transparency and color rendering make the doped glass suitable for use in lighting and display applications in which high brightness and accurate color representation are required.

Conclusions $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ biphasic quantum dot glass was synthesized as a stable, lead-free photoluminescent material. The synthesized glass demonstrated an excellent full-spectrum cold white light emission, making it a promising candidate for various optoelectronic applications (*i.e.*, lighting, displays, and sensors). The one-step melt-quenching method was effective in producing a material with a high thermal stability, a robust structural integrity and an enhanced optical performance. The introduction of Eu_2O_3 provided additional emission centers, improved transparency, and enhanced color rendering, addressing the limitations of previous cesium copper halide quantum dot glasses. This study could provide a viable strategy for the design and fabrication of advanced quantum dot glasses that meet the stringent demands of modern optoelectronic devices, offering a safer and more stable alternative to lead-based perovskites.

Keywords cesium copper iodine perovskites; dual-phase quantum dots glass; europium ions doping; single-component white light emission; full visible spectra emission