

Sc₂O₃ 对 CsPbBr₃ 量子点玻璃析晶行为的影响

李菊清¹, 雷炳富¹, 刘应亮¹, 张学杰¹, 王 静²

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642; 2. 中山大学化学学院, 广州 510275)

摘 要: 玻璃网络结构对玻璃中 CsPbBr₃ 量子点的析晶行为及发光性质具有重要影响作用。通过高温熔融及后续热处理制备了一系列 CsPbBr₃ 量子点玻璃, 系统研究了 Sc₂O₃ 引入量对 CsPbBr₃ 量子点玻璃析晶行为及发光性能的影响。结果表明: Sc₂O₃ 作为一种玻璃网络中间体, 添加至玻璃组分中可以有效增强玻璃网络结构, 且随着引入量的增多, CsPbBr₃ 量子点析出尺寸逐渐减小。经优化, 最佳 CsPbBr₃ 量子点玻璃样品在 460 nm 激发下内、外量子效率高达 62.98% 及 37.92%, 该样品在 455 nm 蓝光发光二极管芯片上(20 V, 20 mA)持续点亮 7 d 后依旧可以保持其原始发光强度的 64.51%。上述优异的发光性能为其在宽色域背光显示领域中的应用奠定了基础。

关键词: 三溴化铅铯量子点; 玻璃网络; 组分调控; 发光性能

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3663-10

网络出版时间: 2024-11-08



全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点(QDs)因其具有较高的光致发光量子效率(PLQY)、较窄的发射半峰宽(FWHM)等优点, 被认为是用于宽色域显示的优选绿光材料^[1-5]。然而, 由于 CsPbBr₃ 量子点较低的形成能和较强的离子特性, 使其暴露在氧气、水、光和热等环境下表现出差的发光稳定性, 进而限制了其应用^[6-8]。为此, 研究人员提出多种策略来改善 CsPbBr₃ 量子点的发光稳定性, 如表面钝化、离子掺杂、包覆、表面修饰等^[9-11]。在这些方法中, 其稳定性的提升均需要额外的处理步骤才能获得。与非原位嵌入基质相比, CsPbBr₃ 量子点在透明玻璃中原位析出有望成为解决其发光稳定性差的有效手段。玻璃网络的致密结构不仅能使量子点隔绝外界环境, 还能有效减少量子点间的聚集猝灭, 使得 CsPbBr₃ 量子点的发光性能得到了明显提升^[12-13]。

迄今为止, CsPbBr₃ 量子点已经通过传统高温熔融和后续热处理方法在磷酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼锆酸盐玻璃和硼磷酸盐玻璃等体系中成功析出^[14-16]。相较于湿化学法合成量子点, 玻璃网络本身所具有的致密结构会限制 Cs⁺、Pb²⁺ 和 Br⁻ 的扩散、

迁移与聚合, 进而影响 CsPbBr₃ 量子点在玻璃中的析出质量。因此, 调控玻璃组分进而调节玻璃网络结构已成为提高 CsPbBr₃ 量子点析晶质量的重要手段之一。例如 Wang 等^[17]将 LiBr 引入硼硅酸盐玻璃中, 改变了玻璃网络结构, 促使玻璃中的聚集态更高, 同时增加了玻璃的相分离程度, 实现了 CsPbBr₃ 量子点玻璃的自析晶, 大幅度提高了 CsPbBr₃ 量子点的析晶质量。Chen 等^[18]在硼硅酸盐玻璃中引入氟化物添加剂, 打破玻璃致密网络结构, 有效促进了玻璃内部 CsPbX₃ (X = Cl、Cl/Br、Br/I 和 I) 的成核和生长, 得益于玻璃基质的有效保护, CsPbX₃ 量子点表现出较高的发光稳定性。Li 等^[19]直接通过调控磷锆酸盐玻璃中的磷锆比实现玻璃网络的相分离, 较大的生长空间能够有效诱导 CsPbBr₃ 量子点的生长。

受前人工作启发, 本工作以硼硅酸盐玻璃为基质, 通过引入 Sc₂O₃ 到玻璃基质中, 探究不同引入量对玻璃网络结构、CsPbBr₃ 量子点析晶及发光性能的影响。此外, 最佳样品的光稳定性、热稳定性也进行了详细研究。得益于样品的高亮度、窄谱带发光特性, 利用 CsPbBr₃ 量子点玻璃粉末封装的

收稿日期: 2024-04-07。 修订日期: 2024-04-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52372147, 51802101)。

第一作者: 李菊清(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张学杰(1987—), 男, 博士, 副教授。

王 静(1976—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-04-07. Revised date: 2024-04-19.

First author: LI Juqing (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 202310191487@mail.scut.edu.cn

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

WANG Jing (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangxuejie@scau.edu.cn; ceswj@mail.sysu.edu.cn

的白光发光二极管(LED)表现出了高的发光效率及较大的色域面积。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的高温熔融及后续热处理方法制备了 CsPbBr₃ 量子点玻璃, 具体的玻璃组成为: 42B₂O₃–20SiO₂–4Li₂O–8ZnO–3MgO–3Cs₂O–6PbBr₂–6NaBr–xSc₂O₃ (摩尔分数, x = 0、0.1、0.3、0.5、0.7), 原料为上海麦克林生化科技有限公司的 B₂O₃ (98%, Macklin)、SiO₂ (99.99%, Maclin)、Li₂CO₃ (99%, Macklin)、MgO (99%, Macklin)、Cs₂CO₃ (99.9%, Macklin)、NaBr (99%, Macklin) 和上海阿拉丁生化科技有限公司的 ZnO (99%, Aladdin)、PbBr₂ (99%, Aladdin)、Sc₂O₃ (99%, Aladdin)。将原料按化学计量比精确称重, 然后在玛瑙研钵中研磨约 30 min。随后, 将混合粉末放入刚玉坩埚中, 并转移到 1 200 °C 的马弗炉中熔融 15 min, 然后将熔体倾倒在 350 °C 预热的石墨模具中, 快速转移到 350 °C 退火炉中 3 h 以消除玻璃应力, 得到前驱体玻璃(PG)。随后, 在不同温度(460、470、480、490 °C 和 500 °C)进行热处理 10 h, 获得的量子点玻璃被抛光或研磨成粉末, 用于后续的表征。

1.2 样品表征

采用 Cu K_α 辐射, 用日本理学 Rigaku Ultima-IV 衍射仪分析了 CsPbBr₃ QDs@glass 的物相 [λ = 0.154 1 nm, 40 kV, 40 mA, 10(°)/min⁻¹ 从 10° 到 80°]。用法国 LabRam HR Evolution Raman 光谱仪和美国赛默飞世尔(Nicolet 6700)Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)进行玻璃网络结构的分析。采用美国 Thermo Fisher 公司的 Talos F200S 型高分辨场发射透射电子显微镜(HR-TEM)观察 CsPbBr₃ 量子点玻璃中量子点的微观形貌。使用日本日立公司的 FLS7000 配备 450 W 氙灯作为光源获得发射光谱, 此外该设备联用英国牛津仪器科技有限公司的 Optistat DN 液氮温度低温恒温器可获得样品的温度依赖发射光谱。荧光寿命是 450 nm 激光器激发样品在英国爱丁堡仪器公司的 FLS1000 的设备上采集。光致发光量子效率和外量子效率用 QY-2000 积分球荧光光谱仪(Orient KOJI)在 460 nm 处激发室温下测量。采用 λ_{em} = 455 nm 的商用蓝光 LED 芯片作为激发源, 制备了绿色 LED 和白光 LED。利用积分球光谱辐射计系统(ATA-1000, Ever fine)对制备的绿色 LED 和白光 LED 的电致发光光谱进行了采集。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

CsPbBr₃ 量子点在玻璃网络中的析晶与湿化学合成是十分相似的。玻璃网络本身不会参与量子点的生成, 但玻璃网络结构刚性及其中的网络间隙大小等则会影响量子点晶体的析出^[20]。不同 Sc₂O₃ 引入量的 CsPbBr₃ 量子点玻璃前驱体均表现出高透明, 并且随着热处理的温度增加, 量子点玻璃体色逐渐变成亮绿色。值得注意的是, 随着引入量的增加, 相同热处理条件下获得的样品表现出体色逐渐加深。为研究析晶物相, 对不同 Sc₂O₃ 含量 CsPbBr₃ 量子点玻璃样品的 XRD 进行了测试。由图 1 可见, CsPbBr₃ 量子点衍射峰叠加在玻璃的无定型宽包上, 衍射峰能够与 CsPbBr₃ 量子点立方相标准卡片相对应(JCPDS No.54—0752), 除此之外, 无其他衍射峰的出现, 该结果表明 CsPbBr₃ 量子点成功在玻璃基质中析出。值得注意的是, 无论是引入量的增加还是热处理温度的提升, 玻璃中的 CsPbBr₃ 量子点结晶度都表现出增加的趋势, 这表明 Sc₂O₃ 的引入能够有效诱导量子点的析出。

为研究 CsPbBr₃ 量子点的微观形貌及其在玻璃基质中的分布情况, 测试了不同 Sc₂O₃ 引入量量子点玻璃样品在相同热处理条件下(470 °C/10 h)的 TEM, 由图 2 可见, 随着 Sc₂O₃ 引入量的增多, 量子点平均粒径尺寸逐渐从 13.22 nm 减小到 3.42 nm, 该结果表明: 在相同外界条件下, Sc₂O₃ 的引入会改变玻璃空间网络结构, 进而影响量子点的析出粒径。此外, 从高分辨透射电镜测试结果可知, 析出的量子点均为结晶性较好的 CsPbBr₃。

为进一步探究 Sc₂O₃ 引入后对玻璃网络结构的影响, 对不同 Sc₂O₃ 引入量、相同热处理条件(470 °C/10 h)下获得的量子点玻璃样品进行了 Fourier 变换红外(FT-IR)光谱和 Raman 光谱的测试及分析(图 3)。在 FT-IR 谱中可以观察到 4 个主要吸收带, 位于 450~500 cm⁻¹ 范围的是[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 弯曲振动、Si—O 键对称伸缩振动以及[BO₃]三角形单元的 B—O 振动^[21–22]; 在 750 cm⁻¹ 位置处归属于[BO₃]三角形单元和[BO₄]四面体单元中的 B—O—B 伸缩振动^[23]; 800 cm⁻¹ 左右的峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰; 在 1 080 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于[SiO₄]四面体单元的 Si—O—Si 的反对称伸缩振动^[24]。Raman 光谱也印证了量子点玻璃网络骨架主要是由 Si、B 组成^[25]。值得注意的是随引入量的增多, 样品

$[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 峰强度先增强后减弱, 局部放大 $[\text{BO}_3]/[\text{SiO}_4]$, 也可以明显观察到该峰强度逐渐减弱, 这主要是由于

Sc_2O_3 添加剂的引入造成网络结构中 $[\text{BO}_3]$ 含量减少, 增强了玻璃网络结构, 影响量子点的析晶行为。

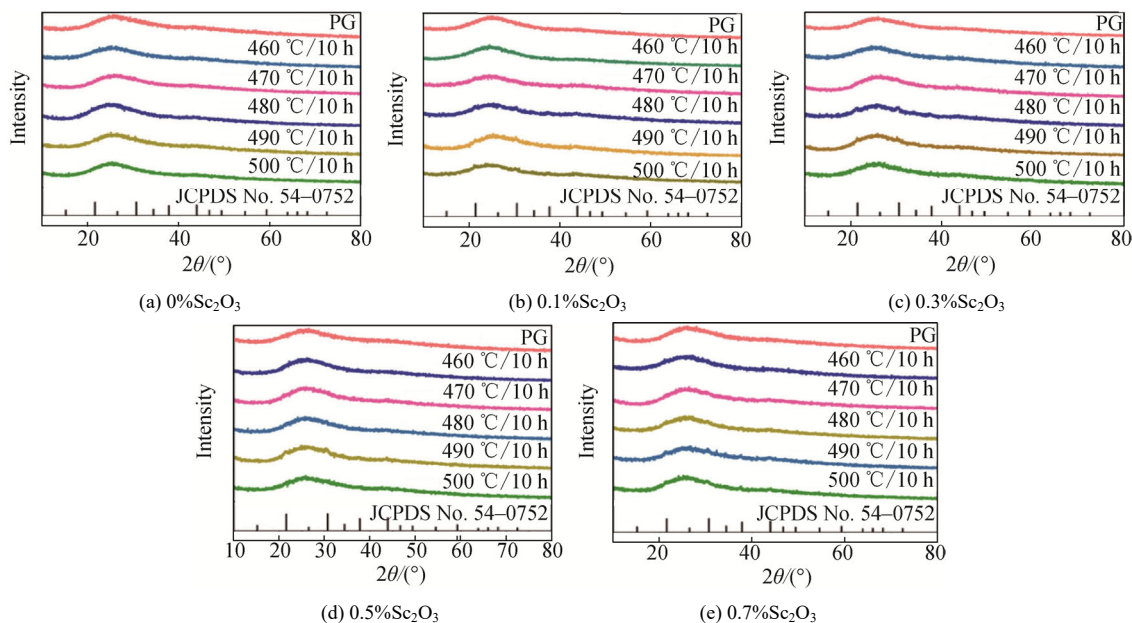
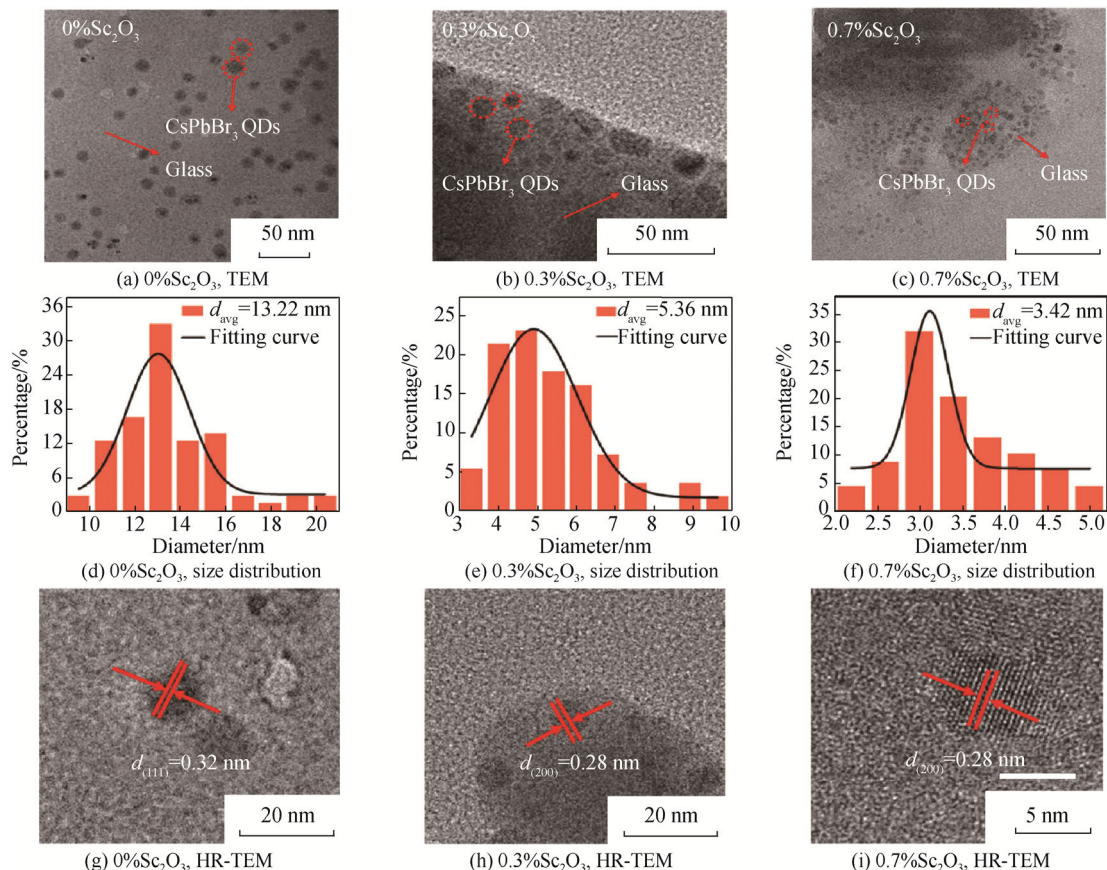


图 1 不同 Sc_2O_3 引入量 CsPbBr_3 量子点玻璃在不同热处理温度的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of CsPbBr_3 quantum dot glasses with different Sc_2O_3 doping content after different heat-treatment temperatures



Note: d_{avg} of 0% Sc_2O_3 sample is 13.22 nm; d_{avg} of 0.3% Sc_2O_3 sample is 5.36 nm; d_{avg} of 0.7% Sc_2O_3 sample is 3.42 nm.

图 2 470 °C/10 h 热处理条件下获得的不同 Sc_2O_3 引入量的 CsPbBr_3 量子点玻璃 TEM 照片、粒径分布直方图和 HR-TEM 照片

Fig. 2 TEM images and histogram of particle size distribution and HR-TEM images of CsPbBr_3 QDs samples with different amounts of Sc_2O_3 introduced after heat treatment at 470 °C for 10 h

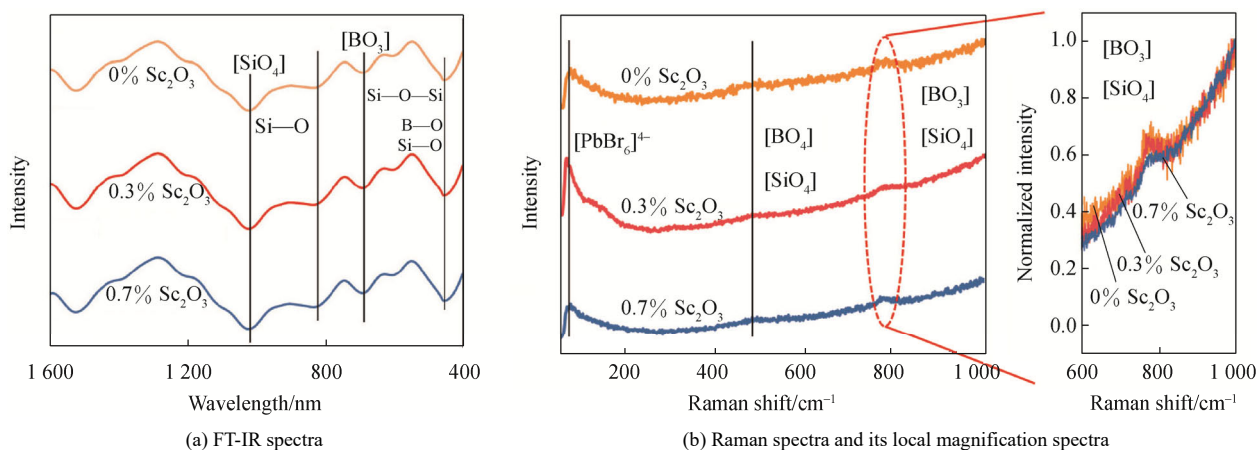


图3 不同 Sc_2O_3 引入量, 相同热处理条件(470 °C/10 h)下的样品 FT-IR 光谱和 Raman 光谱

Fig. 3 FT-IR spectra and Raman spectra of the sample under the same heat treatment condition (470 °C/10 h) with different doping amount of Sc_2O_3

2.2 光谱特性

制备的 CsPbBr_3 量子点玻璃在热处理之后均表现出了典型的窄谱带发光(图4), 这主要归因于 CsPbBr_3 量子点的带边复合激子发射^[26], 相比于前驱体玻璃, 热处理之后样品的发光强度得到了明显增强。此外, 随着热处理温度的增加, 光谱强度呈现先增强后减弱

的变化趋势, 造成这一现象的原因是 CsPbBr_3 量子点浓度达到一定程度之后所引起的荧光猝灭。 Sc_2O_3 的引入造成玻璃网络结构更为致密, 导致量子点晶核生长的空间变小, 所以更快达到荧光猝灭。相比于没有添加 Sc_2O_3 的量子点玻璃, 引入 Sc_2O_3 之后的量子点玻璃样品均表现出更强的绿光发射(图4f)。

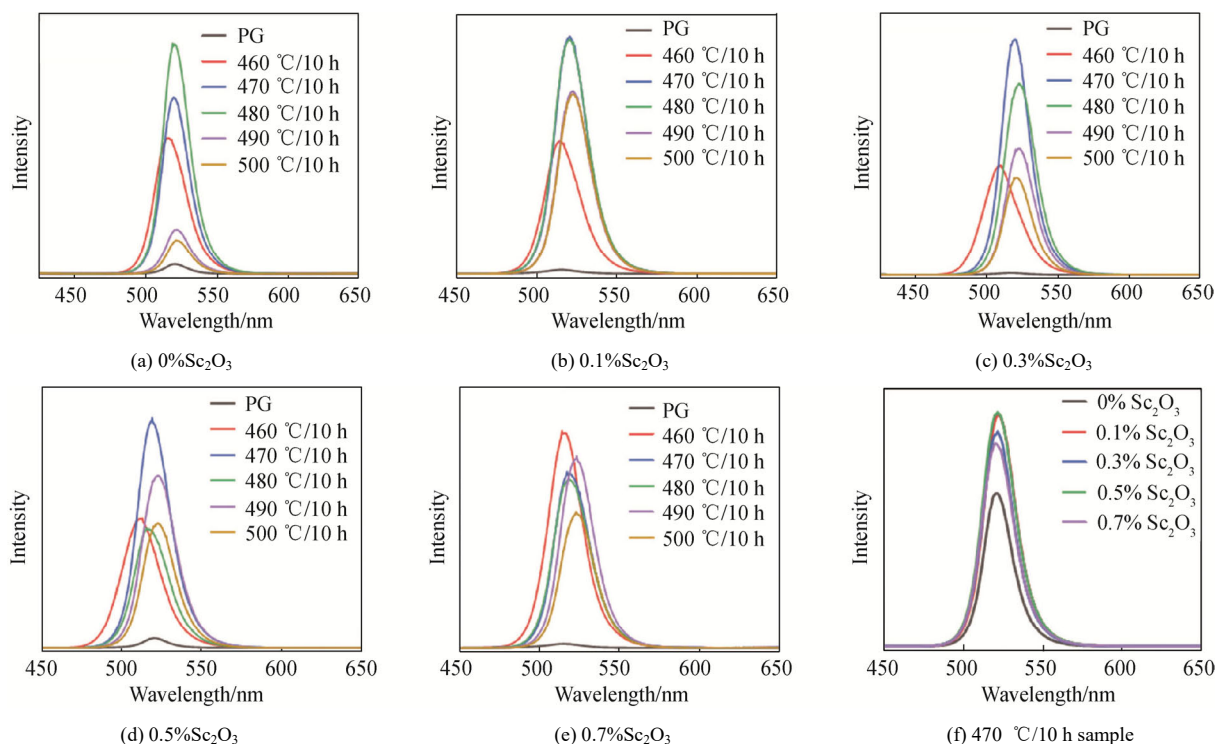


图4 不同引入量、不同热处理条件下 CsPbBr_3 量子点玻璃的荧光光谱

Fig. 4 PL spectra of CsPbBr_3 quantum dots glasses with different doping amount and heat treatment

图5所示为相同热处理条件下, 不同 Sc_2O_3 引入量 CsPbBr_3 量子点玻璃的荧光衰减曲线, 详细的长短寿命变化如表1所示。随着 Sc_2O_3 引入量的增加, 长短寿命都在逐渐减小, 长寿命与载流子猝灭

相关, 短寿命与自由电荷的直接辐射复合相关^[27]。长寿命减少 20 ns, 但是其占比逐渐增加(图5f), 这是由于量子点表面质量的提升^[28], 这表明掺杂 Sc_2O_3 到 CsPbBr_3 量子点玻璃中, 可以有效减小载流

子猝灭。同时,利用 460 nm 激发获得的 PLQY 结果图 6 所示。PLQY 受长短寿命的共同影响,而长短寿命又分别与量子点表面质量和内部质量相关,

表 1 在 470 °C/10 h 热处理条件下,不同 Sc_2O_3 引入量获得的 CsPbBr_3 量子点玻璃长短寿命变化

Table 1 Lifetime changes of CsPbBr_3 quantum dots glass obtained with different doping amount of Sc_2O_3 under 470 °C/10 h heat treatment conditions

Mole fraction of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\%$	Short lifetime/ns	Proportion/%	Long lifetime/ns	Proportion
0	18.61	56.22	69.00	43.78
0.1	18.04	51.24	68.02	48.76
0.3	16.65	50.99	58.50	49.01
0.5	13.95	50.71	47.58	49.29
0.7	13.08	49.94	46.47	50.06

表 2 在 470 °C/10 h 热处理条件下,不同 Sc_2O_3 引入量获得的 CsPbBr_3 量子点玻璃的内外量子效率变化

Table 2 PLQY changes of CsPbBr_3 quantum dots glass obtained with different doping amount of Sc_2O_3 under 470 °C/10 h heat treatment conditions

Mole fraction of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\%$	Internal quantum efficiency /%	External quantum efficiency/%
0	56.54	26.86
0.1	63.37	37.10
0.3	52.47	33.61
0.5	62.98	37.92
0.7	43.98	28.66

最佳 PLQY 值是量子点内部和表面晶体质量的平衡效应^[28]。结果表明掺杂 0.5% Sc_2O_3 的量子点玻璃粉末的内量子效率可达 62.98%,外量子效率为 37.92%(表 2), 这为获得高亮度 LED 器件奠定了基础。

此外,本工作还系统研究了 470 °C/10 h 热处理条件下不引入和 0.5% Sc_2O_3 引入量获得的量子点玻璃样品的热稳定性和光稳定性。首先, CsPbBr_3 量子点玻璃是否能在蓝光激发下展现出良好的发光稳定性是检验该材料能否商业化应用的重要标准之一。基于此,将获得的 2 种玻璃粉末封装在 455 nm 的蓝光 LED 芯片上并且持续点亮(20 V, 20 mA),不同时间监测其发光强度的变化以评估 CsPbBr_3 量子点在玻璃中的发光光稳定性(图 7)。明显的,2 种材料制备的绿光 LED 在持续点亮过程中均出现光致发光强度的衰减,且都在第 1 天出现了较大幅度衰减,这与玻璃颗粒表面的量子点分解有关。在光稳定性测试中,芯片由于持续运行产生的大量的热使得量子点玻璃粉末处于较高温度下,此外在空气中的氧和玻璃在熔融制备过程中存在的—OH 基团的共同影响下,导致颗粒表面 CsPbBr_3 量子点发生了分解,且这种分解不可逆^[29-31]。值得注意的是,在第 1 天过后,引入 Sc_2O_3 的 CsPbBr_3 量子点玻璃的发光衰减明显减缓,这是量子点晶体质量和玻璃网络结构致密化的双重作用。另外,更为致密的无机玻璃基体可以有效的保护 CsPbBr_3 量子点免受环境侵蚀、相分离和降解的影响。

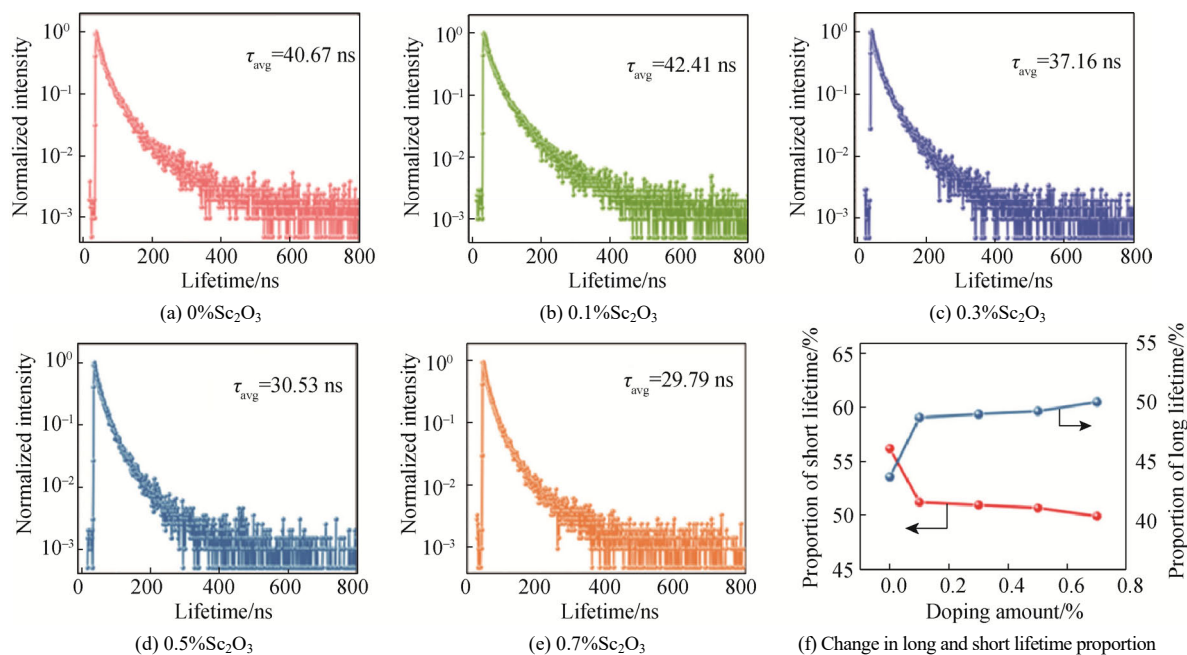


图 5 在 470 °C/10 h 热处理条件下,不同 Sc_2O_3 引入量获得的 CsPbBr_3 量子点玻璃的寿命

Fig. 5 Lifetimes of CsPbBr_3 quantum dot glasses obtained with varying Sc_2O_3 introduction under 470 °C/10 h heat treatment conditions

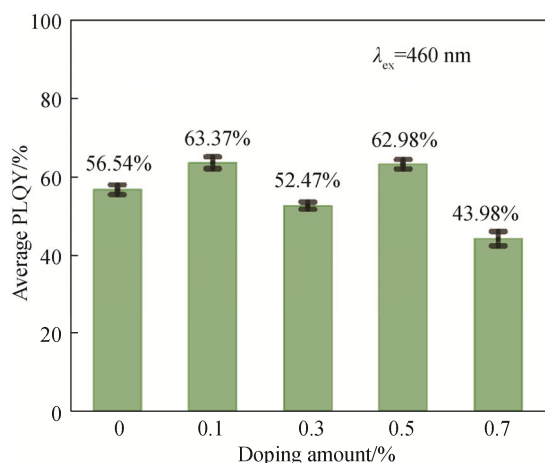
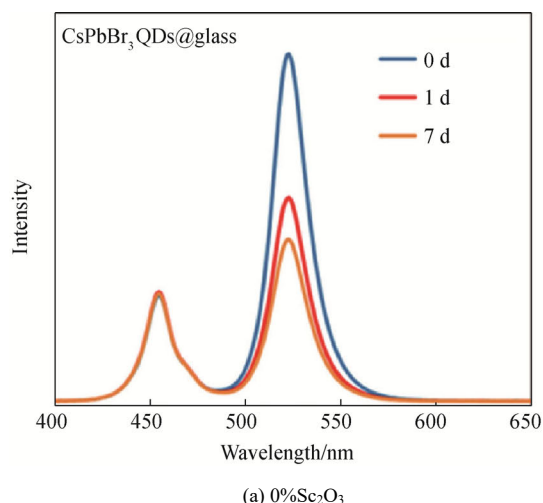
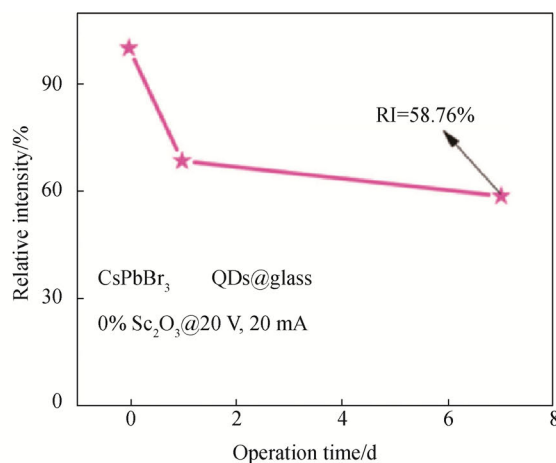


图6 在 470 °C/10 h 热处理条件下, 不同 Sc_2O_3 引入量获得的 CsPbBr_3 量子点玻璃的内量子效率变化

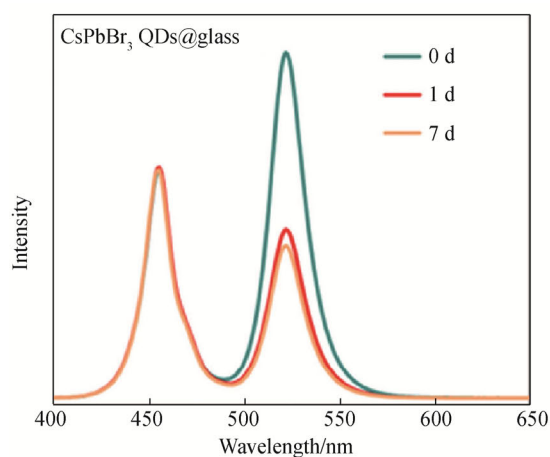
Fig. 6 Internal quantum efficiency of CsPbBr_3 quantum dot glass obtained with different doping amounts of Sc_2O_3 at 470 °C/10 h



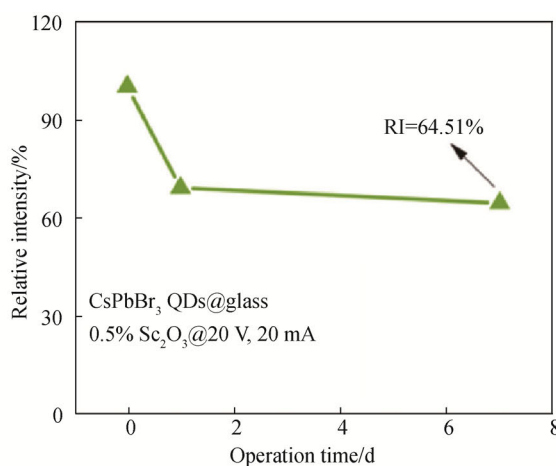
(a) 0% Sc_2O_3



(b) Relative intensity of the 0% Sc_2O_3



(c) 0.5% Sc_2O_3



(d) Relative intensity of the 0.5% Sc_2O_3

图7 470 °C/10 h 热处理条件下不同 Sc_2O_3 引入量的玻璃粉末样品在 455 nm 蓝光芯片上记录了连续照明(20 V, 20 mA)7 d 后的光稳定性测试

Fig. 7 Photostability test, CsPbBr_3 quantum dot glass powder samples with different Sc_2O_3 doping amounts under 470 °C/10 h heat treatment were recorded the EL spectra on a 455 nm blue-chip after 7 d of continuous operation (20 V, 20 mA)

发光热稳定性也是发光材料能否实际应用的关键因素, 因此, 选取内量子效率最高的样品进行了 298~418 K (0 °C = 273 K) 范围内的热稳定性性能测试(图 8)。明显的, 随着温度的升高, 光致发光(PL)光谱的发光强度逐渐降低(图 8a), 这主要是由于 CsPbBr_3 量子点在玻璃基体保护下的固有热猝灭^[29]。此外, 样品在 378 K 时发光强度基本消失, 表现出了较差的热稳定性(图 8b)。幸运的是, 尽管在高温下样品基本不发光, 但在室温发光强度可恢复并且循环多次无影响(图 8b 和图 8c), 这主要是由于玻璃致密的网络结构有效限制 Cs^+ 、 Pb^{2+} 、 Br^- 的离子迁移。另外, 随着温度的升高, 样品的 PL 光谱峰值波长出现明显的蓝移和 FWHM 变宽现象(图 8d), 这表明温度的提升促进了 CsPbBr_3 量子点电子-声子耦合作用, 进而造成电子带隙增加出现热膨胀现象^[31–32]。

2.3 CsPbBr_3 量子点玻璃的应用演示

作为一个概念验证实验, 耦合了引入 0.5% Sc_2O_3 的 CsPbBr_3 量子点玻璃粉末(470 °C/10 h) 和 $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ 红色荧光粉到蓝光芯片上制备白光 LED(图 9a)。电致发光光谱显示出独立的 RGB 发射成分, 优化后的器件在电流密度为 20 mA 时

的发光效率为 91.34 lm/W, 色坐标为(0.3135, 0.3077)。除此之外, 制备的白光 LED 色域可以覆盖 NTSC 标准的 130.95%以及 Rec.2020 标准的 97.90%。综上所述, 所制备的 CsPbBr_3 量子点玻璃粉末为宽色域背光显示应用提供了一种新的窄谱带绿光发射材料体系。

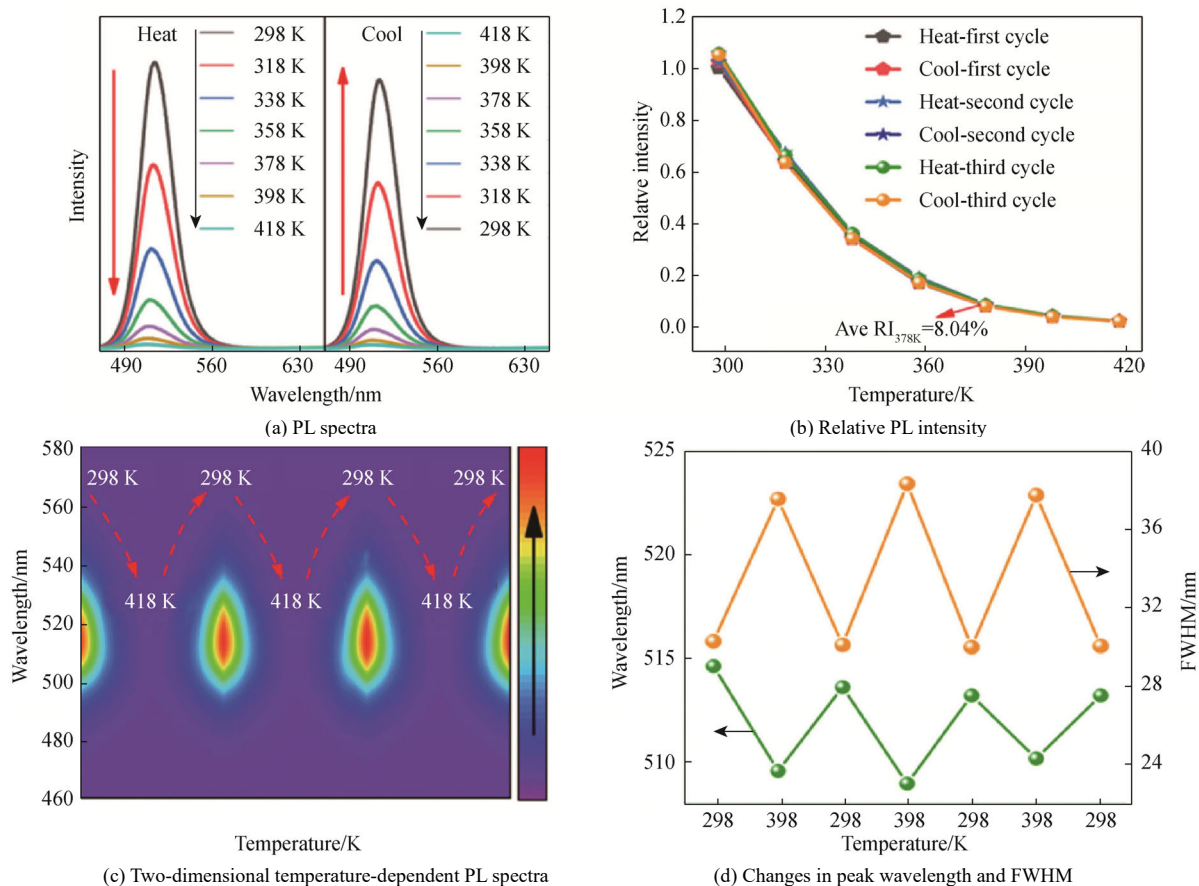
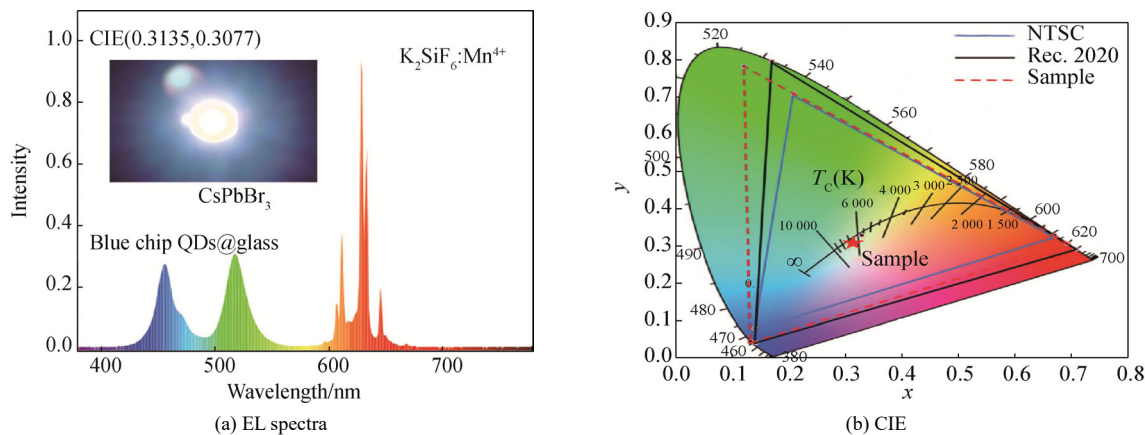


图 8 在 470 °C 热处理 10 h 的 0.5% Sc_2O_3 引入量的 CsPbBr_3 量子点玻璃粉末在 298~418 K 温度范围内的热稳定性测试

Fig. 8 Thermostability of the CsPbBr_3 QDs@glass powder with 0.5% Sc_2O_3 doping amounts under 470 °C/10 h heat treatment in the temperature range of 298~418 K was tested



Note: CIE is color coordinates.

图 9 用 Sc_2O_3 引入量为 0.5% 的 CsPbBr_3 量子点玻璃粉末(470 °C/10 h)和 $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ 荧光粉与蓝色 LED 芯片制备白光 LED 的电致发光光谱

Fig. 9 EL spectra of the fabricated white LEDs using CsPbBr_3 QDs@glass powder (470 °C/10 h) with 0.5% Sc_2O_3 and $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ phosphor with blue LED chips

3 结论

通过高温熔融及后续热处理法制备了不同 Sc_2O_3 引入量的 CsPbBr_3 量子点玻璃。随着 Sc_2O_3 引入量的增多, 可以改善玻璃网络结构使其致密, 在相同的热处理条件下, CsPbBr_3 量子点粒径尺寸从 13.22 nm 减小到 3.42 nm。经优化, 最佳 CsPbBr_3 量子点玻璃展现出在 460 nm 激发下高达 62.98% 及 37.92% 的高光致发光内、外量子效率, 其致密的网络结构可以有效隔绝空气、水、氧侵蚀, 很大程度上避免了 CsPbBr_3 量子点受外界环境因素所导致的相分离, 降解等影响。在经历 3 次 298–418 K 的高低循环之后依旧能够保持其原始发光强度, 展现出良好的热循环可恢复性。得益于 CsPbBr_3 量子点玻璃粉末较好的发光性能, 制备的白光 LED 色坐标位于 (0.3135, 0.3077), 色温为 6647 K, 计算其色域高达 130.95% NTSC 标准以及 97.90% Rec.2020 标准, 表明其在背光显示领域具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, et al. Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices[J]. *Nature Photon*, 2018, 12(11): 681–687.
- [2] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, et al. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(17): eaaz5961.
- [3] LIU M M, WAN Q, WANG H M, et al. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes[J]. *Nat Photonics*, 2021, 15: 379–385.
- [4] 王娜, 申慧, 金敏, 等. 全无机铅卤钙钛矿 CsPbX_3 晶体研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(7): 972–982.
WANG Na, SHEN Hui, JIN Min, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(7): 972–982.
- [5] LI P P, XIE W Q, MAO W, et al. Luminescence enhancement of CsPbBr_3 quantum dot glasses induced by two unexpected methods: Mechanical and hydration crystallization[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(2): 473–480.
- [6] SMOCK S R, CHEN Y H, ROSSINI A J, et al. The surface chemistry and structure of colloidal lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(3): 707–718.
- [7] CHEN K Q, WANG C, PENG Z Y, et al. The chemistry of colloidal semiconductor nanocrystals: From metal-chalcogenides to emerging perovskite[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 418: 213333.
- [8] BAI S, YUAN Z C, GAO F. Colloidal metal halide perovskite nanocrystals: Synthesis, characterization, and applications[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(18): 3898–3904.
- [9] YANG D D, LI X M, ZENG H B. Surface chemistry of all inorganic halide perovskite nanocrystals: Passivation mechanism and stability[J]. *Adv Materials Inter*, 2018, 5(8): 1701662.
- [10] WANG H C, LIN S Y, TANG A C, et al. Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr_3 perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(28): 7924–7929.
- [11] AHMED G H, YIN J, BAKR O M, et al. Successes and challenges of core/shell lead halide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(4): 1340–1357.
- [12] WANG X C, BAO Z, CHANG Y C, et al. Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3374–3396.
- [13] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [14] LIU S J, HE M L, DI X X, et al. Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Br, I) QDs in borosilicate glass[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(4): 4496–4499.
- [15] PANG X L, ZHANG X J, LEI B F, et al. Precipitating tunable-emission $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ QDs in bro-germanate glass for wide-color-gamut liquid crystal displays[J]. *J. Inf. Disp*, 2019, 20(4): 193–200.
- [16] 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.
- [17] WANG D Z, QIU J B, ZHOU D C, et al. Lithium doping induced self-crystallization of CsPbBr_3 nanocrystal glass with improved quantum yield and stability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127777.
- [18] CHEN D Q, LIU Y, YANG C B, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX_3 (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37): 17216–17221.
- [19] 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.
- [20] LIN C G, CHEN D, WENG K B, et al. Glassy flux protocol to confine lead-free CsSnX_3 nanocrystals into transparent solid medium[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11(15): 6084–6089.
- [21] SHAO X, WANG J, HAN J J, et al. Growth kinetics and optical properties of PbSe quantum dots in dual-phase lithium-aluminum-silicate glass ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4122–4128.
- [22] CHEN S X, LIN J D, HUANG J, et al. CsPbBr_3 @glass nanocomposite with green-emitting external quantum efficiency of 75% for backlit display[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(2): 2309293.
- [23] WANG Y K, LIU X Y, HE Q Q, et al. Reversible transformation between CsPbBr_3 perovskite nanowires and nanorods with polarized optoelectronic properties[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(22): 2011251.
- [24] AI B, LIU C, DENG Z, et al. Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr_3 quantum dots embedded in glasses[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(26): 17349–17355.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.

- [28] ZHANG X Z, GUO L Z, ZHANG Y H, et al. Improved photoluminescence quantum yield of CsPbBr_3 quantum dots glass ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(9): 5028–5035.
- [29] 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.
- [30] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, et al. Morphology evolution and degradation of CsPbBr_3 nanocrystals under blue light-emitting diode illumination[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7249–7258.
- [31] 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.
- [32] CHOI J W, CHO N, WOO H C, et al. Investigation of high contrast and reversible luminescence thermochromism of the quantum confined Cs_4PbBr_6 perovskite solid[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5754–5759.

Influence of Sc_2O_3 on Crystallization Behavior of CsPbBr_3 Quantum Dot Glass

LI Juqing¹, LEI Bingfu¹, LIU Yingliang¹, ZHANG Xuejie¹, WANG Jing²

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Extended Abstract

Introduction CsPbBr_3 perovskite quantum dots are considered as excellent green light materials in the field of wide color gamut displays due to their excellent luminescence characteristics, such as high photoluminescence quantum yield (PLQY) and narrow full width at half maximum (FWHM). However, CsPbBr_3 quantum dots irreversibly deteriorate when exposed to oxygen, water, light and heat due to their low formation energy and strong ionic properties, which restricts their application. The preparation of CsPbBr_3 quantum dots *via in-situ* crystallization in glass is considered as one of the effective strategies to improve their stability. In this study, borosilicate glass was used as a matrix to investigate the effect of Sc_2O_3 introduction on the glass network structure and the regulatory effect on the crystallization behavior and luminescence performance of CsPbBr_3 . In addition, the photostability and thermostability of the samples were analyzed. CsPbBr_3 quantum dot glass powder with the high quantum efficiency and narrow FWHM could be used to prepare white LED with a high luminous efficiency and a wide color gamut.

Methods A series of CsPbBr_3 quantum dot glasses were prepared by a conventional melt quenching-heat treatment method. The specific molar composition ratio of the glass was $42\text{B}_2\text{O}_3-20\text{SiO}_2-4\text{Li}_2\text{O}-8\text{ZnO}-3\text{MgO}-3\text{Cs}_2\text{O}-6\text{PbBr}_2-6\text{NaBr}-x\text{Sc}_2\text{O}_3$ (mole fraction, $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$, and 0.7). According to the composition of each glass stoichiometric ratio, the raw materials were weighed, and fully ground in a mortar for 30 min. The mixed powder was then transferred to a corundum crucible and placed in a high-temperature muffle furnace at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min. Subsequently, the melt was poured into a preheated graphite mold and annealed for 3 h to relieve thermal stress. After cooling to room temperature, a transparent precursor glass (referred to as PG) was obtained. CsPbBr_3 quantum dot glass was obtained *via* heat treatment of precursor glass samples at different temperatures (*i.e.*, 460, 470, 480, 490 $^\circ\text{C}$, and 500 $^\circ\text{C}$) for 10 h. Finally, the prepared CsPbBr_3 quantum dot glass was cut, polished or ground into a powder for further characterization and use.

Results and discussion The results show that the average particle size of CsPbBr_3 quantum dots gradually decreases from 13.22 nm to 3.42 nm as the amount of Sc_2O_3 introduced increases. This indicates that the introduction of Sc_2O_3 can alter the glass network structure under identical external conditions, which in turn affects the particle size of the quantum dots. Note that the peak intensity of the $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ firstly increases and then decreases with increasing the amount of Sc_2O_3 introduced. The peak intensity of $[\text{BO}_3]/[\text{SiO}_4]$ gradually decreases. This is primarily attributed to the Sc_2O_3 additive, which reduces the $[\text{BO}_3]$ content within the network structure, strengthens the glass network, and affects the crystallization behavior of the quantum dots.

The obtained samples exhibit a typical narrow-band luminescence. Under the same amount of Sc_2O_3 introduced, PL spectra of CsPbBr_3 quantum dot glass samples heat-treated at different temperatures show that the luminescence intensity firstly increases and then decreases with the increase of the temperature, and a phenomenon is attributed to fluorescence quenching. The long lifetime is reduced by 20 ns, but the proportion of long-lived emission gradually is increased as the amount of Sc_2O_3 introduction is increased. This is due to the improvement of the surface quality of the quantum dot, indicating that carrier quenching can be effectively minimized. Also, the the internal and external photoluminescence quantum yields of the optimal CsPbBr_3 quantum dot glass samples are 62.98% and 37.92% at 460 nm excitation. Moreover, they can maintain 64.51% of the original luminescence intensity after continuous illumination upon a 455 nm blue LED chip (20 V, 20 mA) for a week, laying a foundation for developing high-brightness LED devices. After three cycles of heating and cooling (at 298–473 K), the luminescence intensity of the optimal sample can gradually return to the initial value, and the peak emission wavelength and FWHM also show obvious temperature dependence and excellent recovery ability, indicating that the CsPbBr_3 quantum dot glass has a good luminescence thermal stability.

Conclusions CsPbBr_3 perovskite quantum dots with different amounts of Sc_2O_3 were precipitated in a borosilicate glass matrix by a

conventional melt quenching-heat treatment method. Under the same heat treatment conditions, the structure of the glass network improved and became dense, as well as the average size of the quantum dots decreased from 13.22 nm to 3.42 nm with the increase of the amount of Sc_2O_3 introduced. After optimization, the internal and external photoluminescence quantum yields of the optimal CsPbBr_3 quantum dot glass samples were 62.98% and 37.92% at 460 nm excitation. The denser network structure effectively isolated the quantum dots from air, water, and oxygen erosion, significantly reducing phase separation and degradation caused by external environmental factors, thus having a good thermal cycle recovery. For the white LED prepared with the superior luminescent properties of the CsPbBr_3 quantum dot glass powder, the color coordinates were located at (0.3135, 0.3077), the correlated color temperature was 6647 K, and the color gamut reached 130.95% of the NTSC standard and 97.90% of the Rec. 2020 standard, indicating a potential application in the backlight display field.

Keywords cesium lead tribromide perovskite quantum dots; glass network structure; composition control; luminescence properties

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王静, 中山大学化学学院教授, 博士生导师。光电材料与技术国家重点实验室客座研究人员、生物无机与合成化学教育部重点实验室固定研究人员, 广东省稀土行业协会副会长、广东省稀土技术标准委员会主任、国际信息显示学会 (SID) 北京分会专业技术委员会委员、中国稀土学会发光专业委员会委员, Scientific Report、应用化学杂志编委。先后主持和参与国家科技部重点研发计划项目、国家 973 计划项目、863 重点项目、国家自然科学基金等无机发光材料重大应用基础研究项目及其他科研课题 30 余项。在 Adv. Mater.、Adv. Funct. Mater.、Adv. Sci.、Small、Light: Science & Applications 等国内外学术刊物上发表研究论文 100 余篇, 获授权美国发明专利 3 项和中国发明专利 33 项; 先后获云南省科学技术奖一等奖、广东省科技进步奖二等奖及广东省科学技术奖二等奖。主要研究方向为高性能无机光功能材料与器件及其在光电照明、显示与信息探测应用研究。



张学杰, 华南农业大学副教授, 硕士生导师。2015 年毕业于中山大学, 获博士学位, 师从苏锵院士及王静教授; 2015-2016 年在台湾大学从事博士后研究, 合作导师为刘如熹教授; 2017 年 5 月起在华南农业大学材料与能源学院工作; 主要研究兴趣包括: 钙钛矿量子点荧光玻璃应用于宽色域液晶显示; 稀土光功能材料应用于转光膜及植物照明灯; 光功能玻璃 (陶瓷) 材料应用于激光照明与显示等。



李菊清, 华南农业大学材料与能源学院硕士研究生, 研究方向为钙钛矿量子点玻璃及其在显示器和照明的发光二极管中的应用。