

## 激光与光电子学进展

## 玻璃中铯铅卤钙钛矿纳米晶热历史对其结构与光学性能的影响研究

叶英<sup>1</sup>, 王明忠<sup>2</sup>, 崔秀珍<sup>2</sup>, 钟波<sup>2</sup>, 梁新辉<sup>2</sup>, 刘超<sup>1\*</sup><sup>1</sup>硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学), 湖北 武汉 430070;<sup>2</sup>咸宁南玻光电玻璃有限公司, 湖北 咸宁 437100

**摘要** 为获得具有稳定发光量子效率的铯铅卤纳米晶弥散玻璃,以 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃为例,研究了热处理后水冷及低温二次热处理对玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶结构与光学性能的影响。结果表明,高温热处理对玻璃进行水冷会阻碍玻璃基质中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的生成,并显著降低 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的发光量子效率。低温二次热处理能够促进 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的生成,改善 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的品质,提升其发光量子效率。该研究结果对具有稳定发光量子效率的铯铅卤钙钛矿纳米晶弥散玻璃的制备及其光电功能器件开发具有一定的参考价值。

**关键词** 材料; 钙钛矿; 发光效率; 纳米晶; 热历史

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516006

## Effects of Thermal History of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Embedded Glasses on Structure and Optical Properties

Ye Ying<sup>1</sup>, Wang Mingzhong<sup>2</sup>, Cui Xiuzhen<sup>2</sup>, Zhong Bo<sup>2</sup>, Liang Xinhui<sup>2</sup>, Liu Chao<sup>1\*</sup><sup>1</sup>State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430070, Hubei, China;

<sup>2</sup>Xianning CSG Photoelectric Glass Co., Ltd., Xianning 437100, Hubei, China

**Abstract** In order to achieve stable luminescence quantum efficiency from cesium lead halide perovskite nanocrystals embedded glasses, this work investigated the effects of water quenching and secondary low-temperature thermal treatment on the structure and optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals embedded glasses. Results show that water quenching of high-temperature heat-treated glass can restrain the growth of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals, and significantly reduce the photoluminescence quantum efficiency. Then, low-temperature thermal treatment can promote the growth, improve the quality of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals, and enhance their photoluminescence quantum efficiency. The research results have certain reference value for the preparation of cesium lead halide perovskite nanocrystals embedded glasses with stable photoluminescence quantum efficiency and the development of optoelectronic functional devices.

**Key words** materials; perovskite; luminescence efficiency; nanocrystals; thermal history

## 1 引言

铯铅卤钙钛矿(CsPbX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I)纳米晶具有优异的光电性能,在信息显示与存储、光电探测、检测等领域具有重要的应用价值<sup>[1-4]</sup>。将CsPbX<sub>3</sub>纳米晶分散至玻璃基质中,玻璃基质能显著地改善CsPbX<sub>3</sub>纳米晶的热稳定性与化学稳定性,拓展CsPbX<sub>3</sub>纳米晶的应

用领域<sup>[5-13]</sup>。熔融-成形-热处理是制备CsPbX<sub>3</sub>纳米晶弥散玻璃的主要方法。通过组成与热处理工艺调整,可在玻璃中制备出组成与粒径可调的CsPbX<sub>3</sub>纳米晶,实现CsPbX<sub>3</sub>纳米晶弥散玻璃在宽光谱范围内可调的吸收与发光<sup>[5-13]</sup>。同时,玻璃组成与热处理工艺也是玻璃中CsPbX<sub>3</sub>纳米晶发光量子效率的重要因素。通过玻璃组成优化,在硼磷酸盐玻璃<sup>[5,10]</sup>、硼硅酸盐玻

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-05-31; 录用日期: 2022-06-06

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2021BAA206)

通信作者: \*hite@whut.edu.cn

璃<sup>[6-7]</sup>、锆酸盐玻璃<sup>[8-9]</sup>以及硝酸盐玻璃<sup>[11-12]</sup>中制备的 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶均可具备较高的发光量子效率。在热处理工艺方面,随着热处理温度升高或者时间的延长,玻璃中 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的粒径逐渐增大,其发光量子效率先升高后降低。

近期研究表明,玻璃中 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的析晶过程与常规微晶玻璃的析晶机理不同。在热处理过程中,玻璃中 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的组成元素在玻璃基质中首先产生液相分相;在热处理后的降温过程中,该液相分相在低于 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶熔化温度的区间内转变成 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶,即玻璃中 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶是在一定过冷度条件下形成的。因此,热处理后玻璃的降温过程对其中 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的晶化过程、纳米晶品质(即纳米晶中晶格完整性与缺陷等)与发光量子效率都有一定的影响。但自 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶在玻璃中制备以来,玻璃热处理后的降温过程对 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶的晶化与光学性能的影响尚未得到系统的研究。

针对上述问题,本文选取 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃,研究了热处理后水冷及二次热处理对玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的晶化与光学性能的影响。该研究对于揭示 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃的热历史对其结构与光学性能的影响具有重要的价值,对于具有稳定发光量子效率的 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃及器件开发也具有一定的参考价值。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

实验原料包括 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析纯)、SiO<sub>2</sub>(分析纯)、ZnO(分析纯)、CaCO<sub>3</sub>(分析纯)、PbO(分析纯)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(纯度为 99.9%)、NaBr(分析纯)。Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 购于阿拉丁试剂有限公司,其他试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2 样品的制备

玻璃的名义摩尔组成为 29B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29SiO<sub>2</sub>-5ZnO-5CaCO<sub>3</sub>-4PbO-3Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-25NaBr。按照上述组成称取总量为 50 g 的原料,在混料瓶中混合均匀后放入刚玉坩埚,并在马弗炉中于 1260 °C 熔制 30 min,然后将所得的玻璃液倒入成形模具,浇注成形。成形所得玻璃在 350 °C 退火 3 h,得到无色透明的玻璃。退火后,将玻璃切成 1 cm 见方的玻璃块,并在 530 °C(玻璃转变温度为 505 °C)处理 15 h。热处理后,玻璃通过两种途径冷却至室温:途径一,热处理结束后,关闭马弗炉电源,玻璃随炉冷却至室温(命名为 F 样品,下同);途径二,热处理结束后,将温度为 530 °C 的玻璃样品迅速放入常温的水中,快速冷却至室温(命名为 W 样品)。对水冷后的 W 样品进行二次热处理,热处理温度分别为 50 °C(W50)、100 °C(W100)、150 °C(W150)、200 °C(W200),二次热处理时间均为 2 h。二次热处理结束后,玻璃的冷却速率为 2 °C/min。将上述热处理后的

玻璃样品双面抛光备用。

### 2.3 样品的表征方法

采用同步热分析仪(STA449F5, Netzsch, 德国)对样品进行了热力学性能分析。玻璃样品的吸收光谱采用紫外-可见分光光度计(Lambda 750S, PerkinElmer, 美国)进行测试。样品的发光光谱采用实验室组装的荧光(PL)光谱仪进行测试,激发波长为 400 nm,波长精度 ±0.5 nm。样品的荧光寿命采用时间分辨荧光光谱仪(TRFLS, SpectraPhysics, 美国)进行测试,激发光脉宽为 184 fs,单脉冲能量为 2 nJ,重复频率为 1 kHz,波长为 400 nm。使用 X-射线衍射仪(D8 Advance, Bruker, 德国)测试玻璃样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。Raman 光谱采用激光共聚焦 Raman 光谱仪(LabRam HR Evolution, Horiba Jobin Yvon, 法国)测试,激发波长为 633 nm。玻璃样品的发光效率采用绝对荧光量子产率测试仪(C13534, Quantaaurus - QY Plus, Hamamatsu, 日本)进行测试,测试时激发光波长为(400±5) nm,量子效率的测试误差为 ±1%。所有测试均在室温条件下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 为不同样品的 XRD 图谱与 Raman 光谱。

图 1(a)为热处理后玻璃样品的 XRD 图谱。热处理后, F 样品的 XRD 衍射峰与 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体的衍射峰(PDF# 75-0412)匹配,说明 F 样品中析出了 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶。基于(200)晶面衍射峰,使用 Scherrer 公式计算出其平均粒径为(13.4±0.4) nm。热处理后,玻璃样品的冷却方式及二次热处理对 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的晶面间距与平均粒径均有较大的影响。水冷及二次热处理后, W 样品、W50 样品、W100 样品、W150 样品的(200)晶面衍射峰从 F 样品的 30.4° 移动至 30.6°、30.6°、30.6°、30.5°、30.4°,其余晶面的衍射峰均向大角度方向移动。同时,基于(200)晶面衍射峰计算的平均粒径从 F 样品中的(13.4±0.4) nm 减小到(12.9±0.3) nm(W 样品),然后增加至(12.9±0.3) nm(W50 样品)、(13.1±0.3) nm(W100 样品)、(13.2±0.5) nm(W150 样品)、(13.4±0.5) nm(W200 样品)。图 1(a)中 XRD 衍射图谱结果说明,热处理后的水冷处理抑制了玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶长大,导致玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的尺寸减小。在二次热处理过程中,随着热处理温度的升高,玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的衍射峰逐渐向小角度方向移动,同时晶粒尺寸逐渐变大。当二次热处理温度为 200 °C 时, CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的衍射峰与晶粒尺寸与 F 样品中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶的衍射峰与晶粒相当。

图 1(b)为热处理后玻璃样品的 Raman 光谱。玻璃样品的 Raman 光谱与玻璃样品的热历史密切相关。图 1(b)中, 69 cm<sup>-1</sup>、125 cm<sup>-1</sup>、310 cm<sup>-1</sup> 处的 Raman 峰分别来源于 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体中 [PbBr<sub>6</sub>] 八面体振动<sup>[14]</sup>、

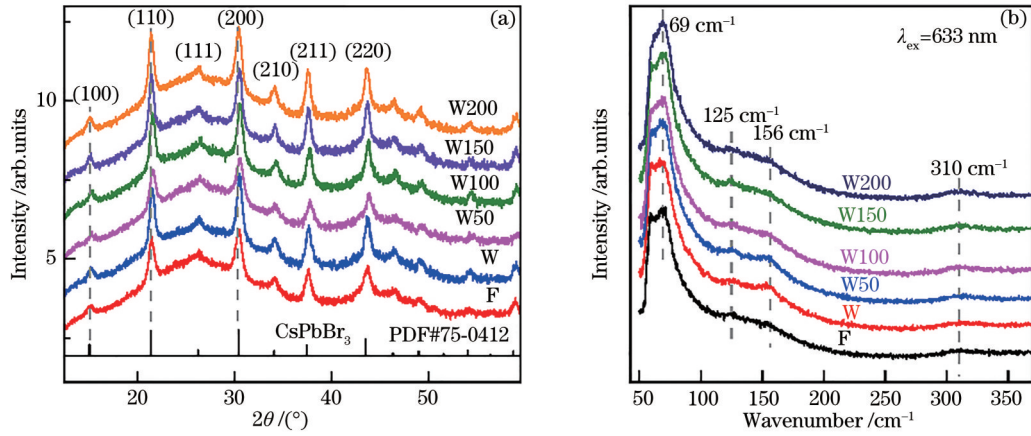


图 1 不同玻璃样品的结构表征结果。(a) X射线衍射图谱;(b) Raman 光谱

Fig. 1 Structural characterization results of different glass samples. (a) X-ray diffraction patterns; (b) Raman spectra

$\text{Cs}^+$  离子运动<sup>[14]</sup>以及 $(\text{TO}_3 + \text{LO}_3)$ 光学声子振动<sup>[15-16]</sup>。如图 1(b)所示:  $69 \text{ cm}^{-1}$ 与  $310 \text{ cm}^{-1}$ 处的 Raman 峰在 F 样品中较强, 水冷后强度降低, 但随着二次热处理温度升高, 上述两个 Raman 峰强度逐渐升高, 当二次热处理温度达到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 上述两个峰强度与 F 样品基本相当; 水冷及二次热处理对  $125 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰没有明显的影响; 水冷后, W 样品中出现了  $156 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰, 当二次热处理温度达到  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以上时, 该 Raman 峰消失,  $156 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰对应于  $\text{PbBr}_2\text{-K}(\text{Na})\text{Br}$  熔体中  $[\text{PbBr}_4]$  四面体振动<sup>[17]</sup>。上述结果说明, 高温热处理过程中所形成的液相分相中  $[\text{PbBr}_4]$  四面体在水冷过程中并未完全转变成  $[\text{PbBr}_6]$  八面体, 导致 W 样品中出现了  $156 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰。当二次热处理温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时, W50 样品中  $156 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰强度基本不变; 当二次热处理温度达到  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  及以上时,  $[\text{PbBr}_4]$  四面体逐渐转变成  $[\text{PbBr}_6]$  八面体,  $156 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰消失。上述变化与玻璃样品中  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶平均粒径的变化是一致的。

玻璃样品热历史所引起的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶结构变化同样对  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的光学性能具有重要的影响。图 2(a) 为不同热历史玻璃样品的吸收光谱。F 样品的吸收峰位于  $509 \text{ nm}$ , 水冷后 W 样品的吸收峰移动至  $436 \text{ nm}$ 。随着二次热处理温度的升高, 玻璃样品的吸收峰逐渐向长波方向移动, 且吸收峰的吸收系数  $\alpha$  逐渐增大[图 2(a)]。当二次热处理温度达到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 玻璃样品的吸收峰恢复到 F 样品的状态[图 2(a)]。基于图 2(a) 中的吸收光谱, 利用  $A(E) = A_0 \exp\left[\frac{E - E_0}{E_{\text{Ur}}}\right]$  公式<sup>[18]</sup>, 计算出玻璃样品的 Urbach 能量 ( $E_{\text{Ur}}$ ) 分别为  $19.23 \text{ meV}$  (F 样品)、 $23.03 \text{ meV}$  (W 样品)、 $22.75 \text{ meV}$  (W50 样品)、 $22.08 \text{ meV}$  (W100 样品)、 $20.3 \text{ meV}$  (W150 样品)、 $20.42 \text{ meV}$  (W200 样品) [图 2(c)]。  $E_{\text{Ur}}$  能量与  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶电子结构的无序度关联密切。  $E_{\text{Ur}}$  能量的计算结果与图 1 的结果是

相吻合的, 表明水冷导致玻璃中所形成的纳米晶缺陷密度增大。图 2(b) 为不同热历史玻璃样品的发光光谱。对于 F 样品, 其发光峰位于  $521 \text{ nm}$ , 发光峰的半峰全宽为  $19 \text{ nm}$  ( $8.6 \text{ meV}$ )。水冷后, W 样品的发光峰移动至  $470 \text{ nm}$ , 半峰全宽增大至  $37 \text{ nm}$  ( $20.6 \text{ meV}$ )。随着二次热处理温度的升高, 样品的发光逐渐向长波方向移动, 发光峰逐渐变窄; 当二次热处理温度为  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品的发光峰及其半峰全宽与 F 样品基本相当。样品的发光量子效率 (PLQY) 与玻璃样品的热历史也密切相关[图 2(c)]。F 样品的发光量子效率为  $33\%$ , 水冷后 W 样品的发光降低至  $2.4\%$ , 这与其较大的  $E_{\text{Ur}}$  能量 (即较大的缺陷态密度) 相一致。通过二次热处理, 发光量子效率逐渐提高。当二次热处理温度为  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品的发光量子效率高于 F 样品, 达到  $38.9\%$ 。

不同热历史玻璃样品的发光寿命曲线也进一步印证了样品发光性能的变化[图 2(d)]。如图 2(d) 所示, 不同热历史玻璃样品的发光寿命曲线均可通过  $I(t) = I_0 + \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-t/\tau_i)$  拟合。拟合结果表明, 不同热历史的玻璃样品中  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的发光均包含  $1 \sim 2 \text{ ns}$ 、 $6 \sim 14 \text{ ns}$ 、 $60 \sim 100 \text{ ns}$  三个过程 (表 1)。相比于 F 样品, 水冷后, W 样品中上述三个发光过程的寿命均显著缩短, 随着二次热处理温度的升高, 上述三个发光过程的寿命逐渐增加, 并趋于 F 样品 (表 1)。

上述研究结果表明, 热历史对玻璃中  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的结构与光学性能具有重要的影响。在高温热处理过程中, 玻璃基质中并未产生  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶, 而是含有铯、铅与卤族元素等的液相分相; 在热处理后的降温过程中, 该液相分相逐渐转变成  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶。过快的降温将抑制  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的生成, 并降低  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的品质, 引起玻璃中  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶吸收与发光峰蓝移, 降低  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的发光效率。低温二次热处理能够促进  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶进一步长大, 改善纳米晶的晶体品质, 提升  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的发



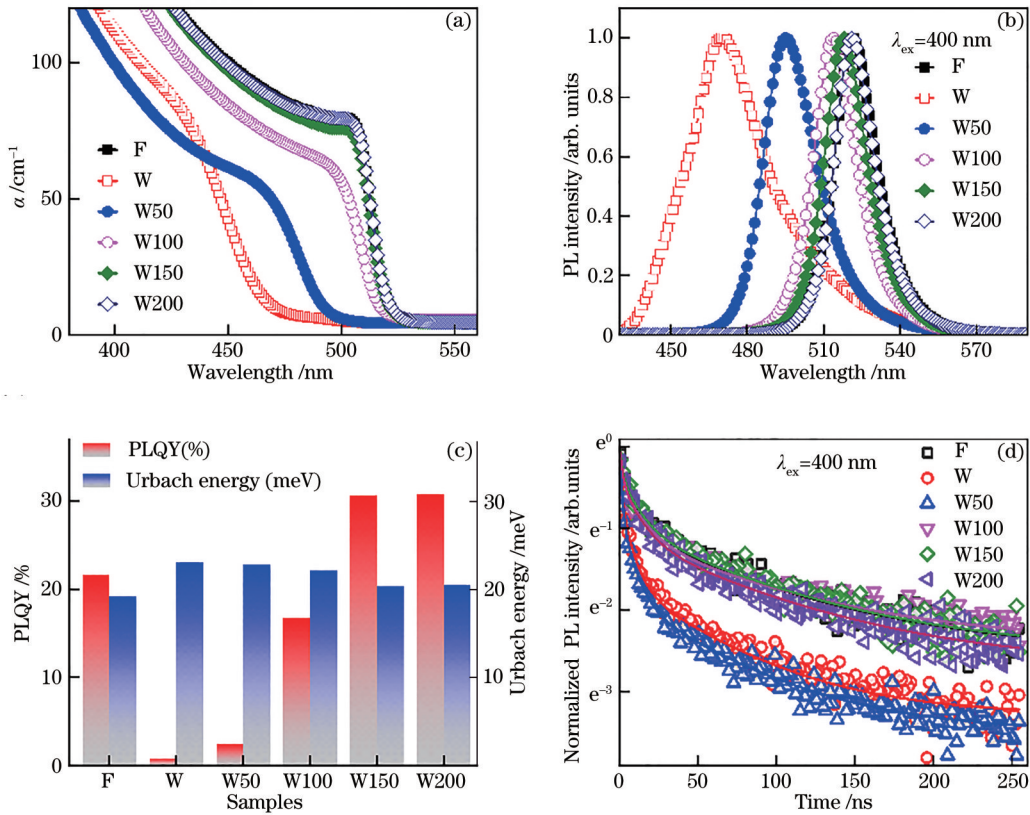


图 2 不同玻璃样品的光学性能表征结果。(a)吸收光谱;(b)发光光谱;(c)发光量子效率与 Urbach 能量;(d)发光寿命曲线  
 Fig. 2 Optical properties characterization results of different glass samples. (a) Absorption spectra; (b) photoluminescence spectra; (c) photoluminescence quantum yield and Urbach energy; (d) photoluminescence decay curves

表 1 不同玻璃样品发光寿命的拟合结果

Table 1 Fitting results of luminescence lifetimes of different glass samples

Sample	$A_1$	$\tau_1$ /ns	$A_2$	$\tau_2$ /ns	$A_3$	$\tau_3$ /ns	$\tau_{avg}$ /ns
F	0.29	1.83	0.39	13.73	0.32	93.67	80.61
W	0.47	1.07	0.37	6.94	0.16	61.42	48.30
W50	0.55	1.27	0.32	7.85	0.13	65.46	49.80
W100	0.36	1.90	0.36	13.11	0.28	93.92	79.69
W150	0.29	1.62	0.39	11.97	0.32	90.98	79.03
W200	0.33	1.72	0.38	12.14	0.29	91.47	78.39

光量子效率。该研究结果同时也为高发光量子效率 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃的可控制备提供了参考方法。对于经过未知冷却速率退火的 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃,可通过低温二次热处理来提高其发光量子效率。

## 4 结 论

本文针对铯铅卤钙钛矿纳米晶弥散玻璃的重要应用,以 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃为例,研究了高温热处理后玻璃的冷却及低温二次热处理对 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶弥散玻璃结构与光学性能的影响。对热处理后的玻璃进行水冷处理,导致 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶生长受到一定的抑制,晶面间距与平均粒径均减小,其吸收与发光峰蓝移,发光量子效率较低。水冷后对玻璃进行低温二次

热处理,可促进玻璃中 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶进一步长大,其吸收峰与发光峰逐渐向长波移动,发光量子效率得到明显提升。研究结果表明,热处理后玻璃的热历史对玻璃中铯铅卤钙钛矿纳米晶的结构与光学性能具有显著的影响,较低的冷却速率有利于提升玻璃中铯铅卤钙钛矿纳米晶的发光量子效率。对于未知热历史的铯铅卤钙钛矿纳米晶弥散玻璃,低温热处理对提升其发光量子效率具有优异的效果。

## 参 考 文 献

- [1] Woo S J, Kim J S, Lee T W. Characterization of stability and challenges to improve lifetime in perovskite LEDs[J]. Nature Photonics, 2021, 15(9): 630-634.
- [2] Ye F H, Shan Q S, Zeng H B, et al. Operational and spectral stability of perovskite light-emitting diodes[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(9): 3114-3131.
- [3] Xiang W C, Tress W. Review on recent progress of all-inorganic metal halide perovskites and solar cells[J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): 1902851.
- [4] Chen J, Du W N, Shi J W, et al. Perovskite quantum dot lasers[J]. InfoMat, 2020, 2(1): 170-183.
- [5] Ai B, Liu C, Wang J, et al. Precipitation and optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots in phosphate glasses [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (9): 2875-2877.
- [6] Liu S J, He M L, Di X X, et al. Precipitation and

- tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X=Br, I) QDs in borosilicate glass[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(4): 4496-4499.
- [7] Li P Z, Hu C B, Zhou L, et al. Novel synthesis and optical characterization of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> quantum dots in borosilicate glasses[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 483-485.
- [8] 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]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(9): 1801663.
- [9] Pang X L, Si S C, Xie L Q, et al. Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(48): 17374-17382.
- [10] Du Y, Wang X, Shen D Y, et al. Precipitation of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots in borophosphate glasses induced by heat-treatment and UV-NIR ultrafast lasers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126132.
- [11] Niu L Y, Shi H Z, Ye Y, et al. Optimized tellurite glasses containing CsPbBr<sub>3</sub>-quantum dots for white-light emitting diodes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 581: 121429.
- [12] Yuan S, Chen D Q, Li X Y, et al. *In situ* crystallization synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 18918-18926.
- [13] Chen D Q, Liu Y, Yang C B, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37): 17216-17221.
- [14] Liao M L, Shan B B, Li M. *In situ* Raman spectroscopic studies of thermal stability of all-inorganic cesium lead halide (CsPbX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I) perovskite nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(6): 1217-1225.
- [15] Cha J H, Han J H, Yin W P, et al. Photoresponse of CsPbBr<sub>3</sub> and Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> perovskite single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(3): 565-570.
- [16] Calistru D M, Mihut L, Lefrant S, et al. Identification of the symmetry of phonon modes in CsPbCl<sub>3</sub> in phase IV by Raman and resonance-Raman scattering[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(11): 5391-5395.
- [17] Iwadate Y, Seki Y, Yamashita S, et al. Raman spectroscopic study of molten PbBr<sub>2</sub>-NaBr and PbBr<sub>2</sub>-KBr mixtures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1/2): 226-230.
- [18] Liu F, Zhang Y H, Ding C, et al. Highly luminescent phase-stable CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10373-10383.