

激光与光电子学进展

CsPbX₃钙钛矿量子点玻璃的光学性能调控及应用研究进展

许周速^{1*}[†], 夏家志^{1†}, 刘小峰², 邱建荣³

¹浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023;

²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

³浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 钙钛矿量子点玻璃具有优异的光学性能和良好的稳定性, 在固态照明、背光显示和防伪等光电领域有着广泛应用前景。本文介绍了近年来钙钛矿量子点玻璃的制备工艺, 重点阐述了通过玻璃网络结构调控和金属离子掺杂优化钙钛矿量子点玻璃的光学性能, 并概述了钙钛矿量子点玻璃在防伪、光存储和照明等领域的应用。

关键词 材料; 钙钛矿量子点; 玻璃; 网络结构; 光学性能调控

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516013

Research Progress in Modulation of Optical Properties and Applications of CsPbX₃ Perovskite Quantum Dot Doped Glasses

Xu Zhousu^{1*}[†], Xia Jiazhi^{1†}, Liu Xiaofeng², Qiu Jianrong³

¹Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

³College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract Perovskite quantum dots (QDs) glass has found applications in optoelectronic fields such as solid-state lighting, backlight display, and anti-counterfeiting due to its excellent optical properties and good stability. In this paper, recent progresses in the preparation of perovskite QD doped glasses are introduced, the optical properties of perovskite QDs glasses optimized by glass network structure modulation and metal ion doping are highlighted, and the applications of perovskite QDs glasses in the fields of anti-counterfeiting, optical storage and light illumination are summarized.

Key words materials; perovskite quantum dot; glass; network structure; optical property regulation

1 引言

钙钛矿量子点因其独特的光学性能, 如宽带吸收、荧光波长可调谐、荧光量子产率高和光色度纯等^[1-10], 在LED照明、激光、太阳能电池等^[6-12]领域都有潜在的应用价值。然而, CsPbX₃(X=Cl、Br、I)钙钛矿量子点以离子键结合, 使得晶体结构很容易受到外界环境如光照、水和高温等条件的影响导致其荧光猝灭^[13-15], 钙钛矿量子点的稳定性问题成为限制其应用的关键。国

内外研究团队通过复合、包覆和表面改性等方式来提高量子点稳定性, 但也无法使量子点完全隔绝极性条件(水和氧气等)。因此, 仍然需要寻找其他改善钙钛矿量子点稳定性的途径。

2016年, 刘超团队首次通过熔融热处理法在磷硅酸盐玻璃中制备出高稳定性的CsPbBr₃量子点, 量子产率(PLQYs)高达51.5%^[16]。无机氧化物玻璃具有稳定而紧密的结构, 将CsPbX₃(X=Cl、Br、I)钙钛矿量子点嵌入到玻璃网络结构中可以使其与外界极性条件

收稿日期: 2022-04-20; 修回日期: 2022-05-20; 录用日期: 2022-05-25

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY21F050005, LR21E020005)

通信作者: *xuzhousu@zjut.edu.cn

[†]共同第一作者

充分隔离,从而有效保护钙钛矿量子点。钙钛矿量子点玻璃因其具备良好的稳定性,在固态照明、显示器件和光存储等领域得到了广泛的研究探索。

然而,玻璃是一种非常复杂的非晶态体系,钙钛矿量子点在玻璃中的析晶行为受众多因素制约,导致玻璃钙钛矿量子点的发光效率低于胶体钙钛矿量子点。因此,如何优化玻璃中量子点析晶和提高量子点发光效率是非常重要的。本文介绍近年来钙钛矿量子点玻璃的制备以及相关光学性质与应用的研究进展,重点阐述了网络形成体、网络中间体、网络外体和氟化物等调控玻璃网络结构,从而改变玻璃中离子移动能力和量子点析晶行为,实现量子点玻璃的光学性能调控。本文还详细介绍了金属离子调控钙钛矿量子点玻璃光学性能,将调控途径分为三个方面:1)部分金属离子可以提高钙钛矿量子点的析晶能力或晶体质量,实现对量子点玻璃的光学性能调控,比如 Ag^+ 、 Ni^{2+} 等;2)部分金属离子通过与钙钛矿量子点之间进行能量传递,实现对钙钛矿量子点的光学性能调控,如 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等;3)部分金属离子可以取代钙钛矿量子点的A或B配位,实现对钙钛矿量子点光学性能调控,如 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 等。

2 钙钛矿量子点玻璃制备及析晶工艺

目前,较为广泛的量子点玻璃制备方法是熔融-热处理法,该方法具有操作简单和制备流程成熟等优点。国内很多团队都采用熔融-热处理法制备 CsPbX_3 钙钛矿量子点掺杂玻璃。例如:向卫东团队采用此方法在硼硅酸盐玻璃中制备 Yb^{3+} 掺杂 CsPbI_3 量子点^[17];刘超团队制备 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 和 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 钙钛矿量子点掺杂的锗硼酸盐玻璃^[18];陈大钦团队制备了 CsPbBr_3 量子点掺杂的磷硼酸盐玻璃^[19];邱建荣团队采用此方法在硼硅酸盐玻璃中析出了 CsPbBr_3 钙钛矿量子点^[20];Weng 等^[21]采用此方法在硫系玻璃中制备 CsPbI_3 钙钛矿量子点玻璃;徐时清团队采用此方法制备了 CsPbX_3 全系列钙钛矿量子点玻璃^[22]。

此外,为了精准调控量子点析晶行为,研究人员提出激光诱导-热处理法制备钙钛矿量子点玻璃,超快激光具有可以在非晶基体中的焦点区域周围诱导元素重新分布和局部修改,以及在任意位置对功能晶体结构进行图案化的优点。例如:董国平团队利用此方法将量子点玻璃放置于中心波长为 800 nm、脉冲宽度为 150 fs 的飞秒激光下,通过飞秒激光诱导 CsPbBr_3 量子点玻璃析晶^[23];邱建荣团队采用超快激光脉冲在超短的时间内向钙钛矿玻璃注入能量^[24]。通过调整照射条件,如脉冲重复频率、激光能量密度和脉冲宽度实现热积累效应,为局部区域的结构修改产生独特温度梯度的热积累效应,可导致聚焦区域产生强烈的多光子吸收和电离,以及大量的高温高压等离子体。在这种高温场中,玻璃网络中的化学键可能会被破坏,并且发生

元素迁移,导致结构重组和晶核形成,并最终导致晶核在该热场中生长形成量子点。

3 钙钛矿量子点光学性能调控的研究进展

3.1 玻璃网络结构对钙钛矿量子点光学性能的影响

近年来,通过控制玻璃网络结构来调控量子点玻璃光学性能引起研究人员的广泛关注。根据氧化物在玻璃形成过程中起到的不同作用,可分为网络形成体(SiO_2 、 B_2O_3 等)、网络中间体(Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 等)和网络外体(BaO 等)。另外, CaF_2 、 NaF 等氟化物可以对量子点玻璃析晶起到调控作用。

1) 网络形成体的主要作用是形成玻璃网络架构,参与形成短程有序、长程无序的玻璃体。邱建备团队调节玻璃网络形成体 SiO_2 和 B_2O_3 的摩尔比例探究其对 CsPbBr_3 量子点玻璃光学性能的影响,证实了高聚合玻璃的拓扑结构更有利于量子点析晶,相较于低聚合玻璃,量子点数量更多、尺寸更大^[25]。该团队还调节了 SiO_2 与 B_2O_3 的摩尔比例,通过增加 B_2O_3 的摩尔量使 CsPbBr_3 量子点玻璃拓扑网络结构从三维(3D)向二维(2D)转变,这种转变促进了量子点的超晶格自组装^[26]。许周速团队在硅硼锌玻璃中析出了 CsPbI_3 量子点^[27]。通过调整 SiO_2 和 B_2O_3 的摩尔比例调控玻璃拓扑网络结构,随着 B_2O_3 含量增大,对应于 $[\text{BO}_3]$ 三角形单元 B—O 伸缩振动的 780 cm⁻¹附近处的拉曼峰增大,如图 1(a)所示。随着 B_2O_3 含量增大,玻璃中 $[\text{BO}_3]$ 三角形单元增多,有利于形成二维玻璃网络,使 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 I^- 离子在硼硅酸盐玻璃中的移动能力增大,从而有利于 CsPbI_3 量子点析晶,X射线衍射仪(XRD)图谱的衍射峰更明显,如图 1(b)所示。随着 B_2O_3 含量增大,量子点玻璃的发光光谱(PL)和吸收光谱红移,发光光谱强度先增大后减小,如图 1(c)、(d)所示,最高量子产率达到 50.5%。

2) 网络中间体不能单独形成玻璃,功能介于网络形成体与网络外体之间。当配位数 ≥ 6 时,处于网络外,作用与网络中间体相似;当配位数为 4 时,能参与网络,起到补网作用。许周速团队研究了 ZnO 对 CsPbI_3 量子点玻璃的影响,随着 ZnO 浓度增大,玻璃网络发生变化,傅里叶变换红外(FT-IR)光谱显示在 530 nm⁻¹附近产生了 $[\text{ZnO}_4]$ 单元,如图 2(a)^[28]所示;在相同热处理条件下,量子点晶体质量提高,XRD 图谱的衍射峰越明显,如图 2(b)所示。同时,荧光强度和量子产率都呈现出先增强后减弱的现象,如图 2(c)、(d)所示。向卫东团队在硼硅锌玻璃中析出了 CsPbX_3 量子点,通过调节网络中间体 TiO_2 的摩尔比例实现量子点光学性能的调控,实验证实了 TiO_2 的加入促进了 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 X^- 的离子迁移,从而促进量子点析晶^[29]。Shen 等^[30]在磷硅酸玻璃中分别调节 SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比例,研究其对 CsPbBr_3 量子点玻璃光

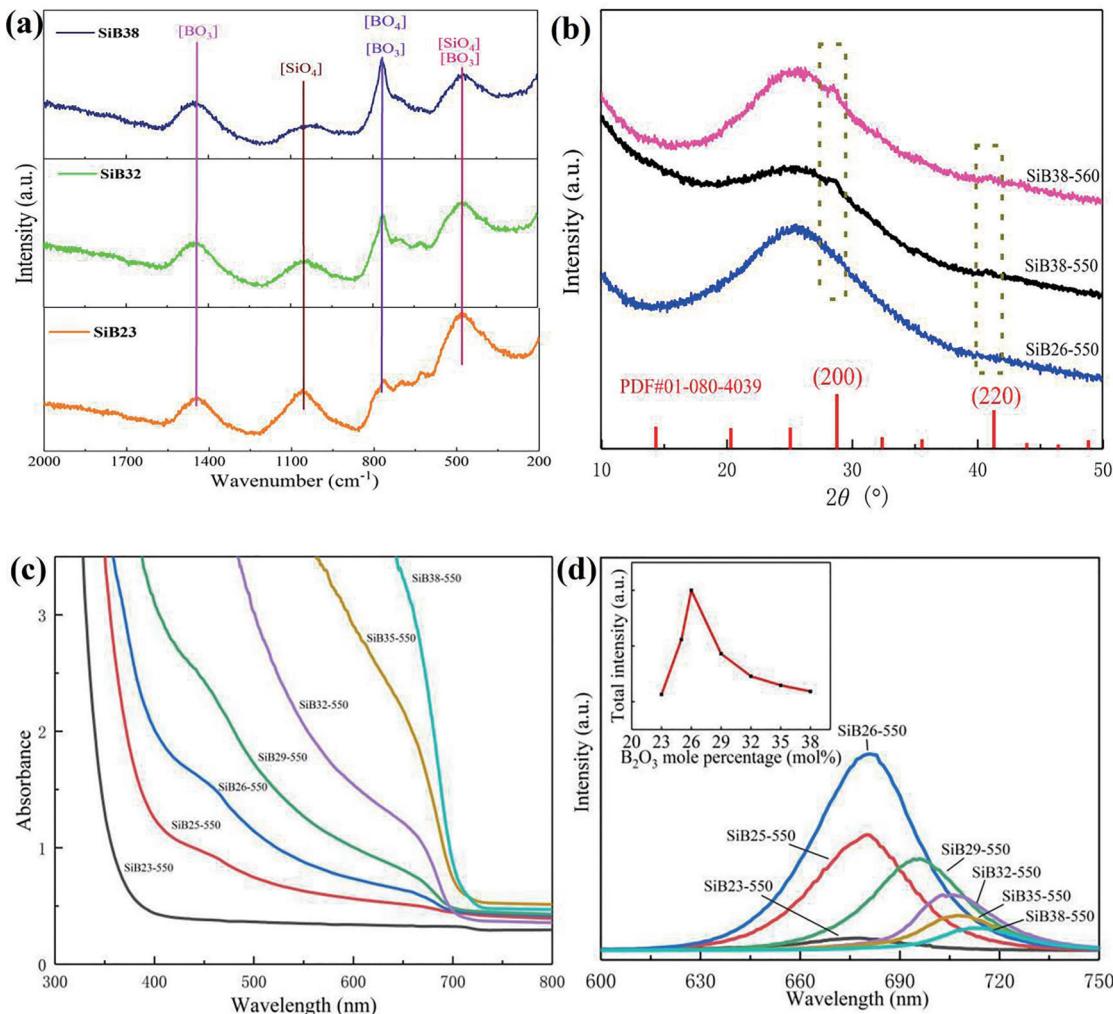


图 1 SiO_2 与 B_2O_3 的摩尔比例对 CsPbI_3 量子点玻璃析晶和光学性能的影响。 CsPbI_3 量子点的(a)拉曼光谱和(b)XRD 图谱; 不同 B_2O_3 含量量子点玻璃的(c)吸收光谱和(d)发光光谱(样品标记为 $\text{SiB}x-y$, x 为 B_2O_3 摩尔比例, y 为热处理温度)^[27]

Fig. 1 Influence of the molar ratio of SiO_2 to B_2O_3 on crystallization and optical properties of CsPbI_3 quantum dots glass. (a) Raman spectra and (b) XRD patterns of CsPbI_3 quantum dots; (c) absorption spectra and (d) photoluminescence spectra of quantum dots at different B_2O_3 contents (samples were marked as $\text{SiB}x-y$, x is the molar ratio of B_2O_3 , and y is the heat treatment temperature)^[27]

学性能的影响,激发与发射光谱的变化如图 2(e)、(f)所示,随着 Al_2O_3 的含量增加,激发光谱强度先减弱后增强再减弱。样品的发射峰强度先增强,这是因为添加 Al_2O_3 可以打开 $[\text{PO}_4]$ 中的 $\text{P}=\text{O}$ 双键,并在玻璃中形成 $[\text{AlPO}_4]$ 结构单元,增加玻璃网状连接性,促进了量子点的析出,从而使发射峰强度增强。但随着 Al_2O_3 含量的进一步增加,发射峰强度急剧下降,玻璃原来的层状结构转变为网状结构,导致 Cs^+ 、 Pb^{2+} 和 Br^- 很难在玻璃中移动,不利于量子点的成核和结晶,从而使发射峰减弱。

3) 网络外体既不能单独形成玻璃,也不参加玻璃网络结构,一般处于玻璃网络之外,如 MgO 、 CaO 等。Zhang 等^[31] 在硼硅锌基玻璃中析出了 CsPbBr_3 量子点,分别掺入等量 SrO 、 CaO 和 MgO ,研究这三种金属氧化物对 CsPbBr_3 量子点玻璃光学性能的影响。XRD 测

量可观测到明显的衍射峰,如图 3(a)所示;透射电镜(TEM)图片可看到清晰的量子点,如图 3(b)所示。同时,测量了样品发射光谱,可以发现,掺杂 CaO 和 MgO 的样品中心波长都位于 518 nm 处,而掺杂 SrO 的样品位于 521 nm 处,如图 3(c)所示。荧光衰减光谱显示掺杂 SrO 的 CsPbBr_3 量子点玻璃具有更长的荧光寿命,如图 3(d)所示,这归因于 SrO 可以更好地钝化量子点表面,提升 CsPbBr_3 量子点玻璃的光学性能。

4) 氟化物常被用作玻璃的制备原材料,对于钙钛矿量子点玻璃,氟化物的主要作用有两种,一是减弱玻璃的连通性,降低玻璃转变温度从而促进钙钛矿量子点玻璃析晶,二是氟化物可有效降低玻璃的声子能量和减小非辐射跃迁概率。许周速团队通过在玻璃中掺入 CaF_2 来促进 CsPbBr_3 量子点的析出^[32],FT-IR 和拉曼光谱显示,硼硅酸盐玻璃网络主要由 $[\text{BO}_3]$ 三角形、

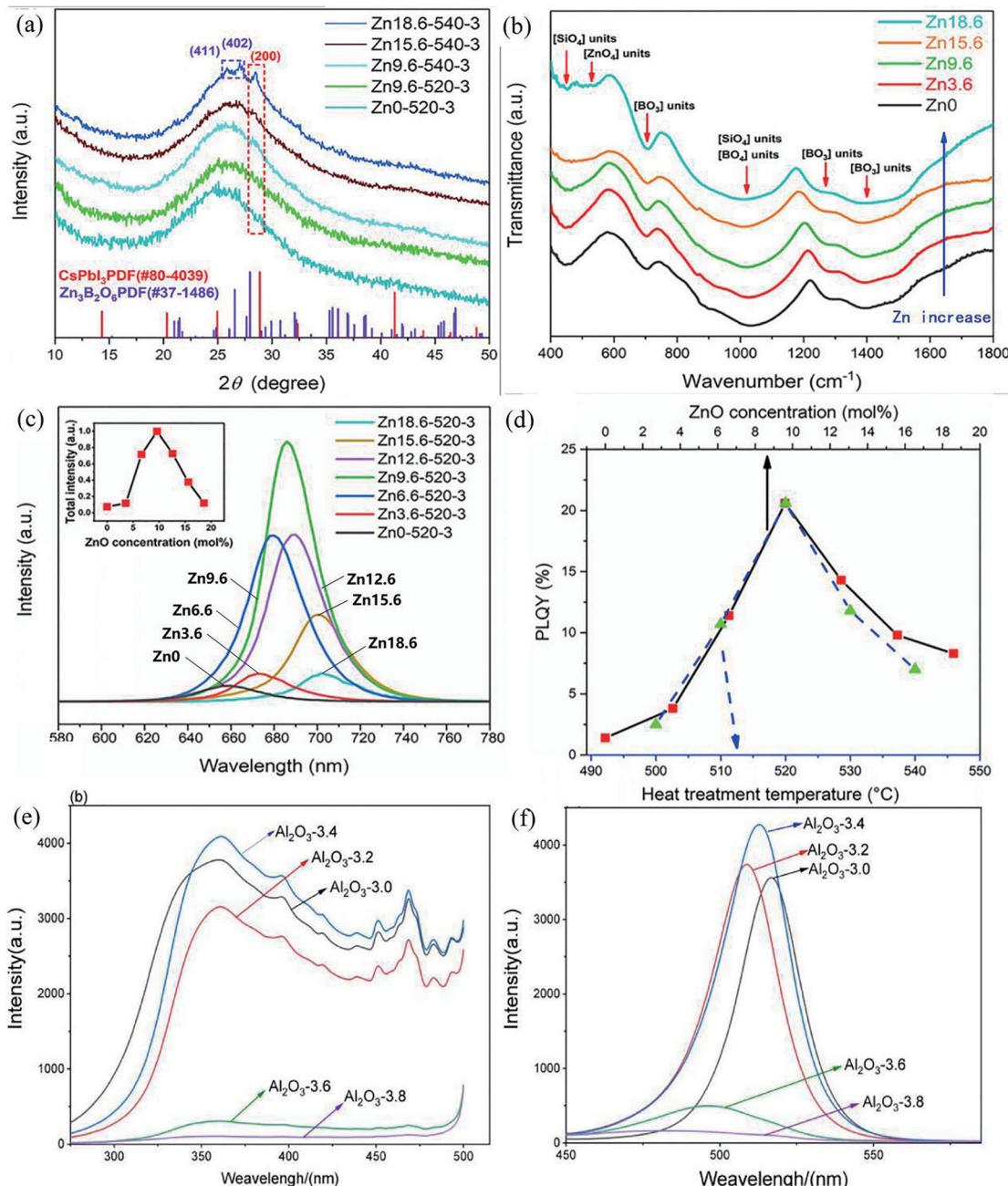


图 2 ZnO 含量对 CsPbI₃量子点玻璃析晶和光学性能的影响。(a)XRD 图谱^[28]; (b)FT-IR 光谱^[28]; (c)发光光谱^[28]; (d)发光量子产率^[28](样品标记为 ZnO_x-y-z, x 为 ZnO 摩尔比, y 为热处理温度, z 为热处理时间)。Al₂O₃含量对 CsPbBr₃量子点玻璃光学性能的影响。(e)激发光谱^[30]; (f)发射光谱^[30](样品标记为 Al₂O₃-x, x 为 Al₂O₃摩尔比)

Fig. 2 Influence of ZnO contents on crystallization and optical properties of CsPbI₃ quantum dots glass. (a) FT-IR spectra^[28]; (b) XRD patterns^[28]; (c) PL spectra^[28]; (d) PL quantum yield^[28] (samples were marked as ZnO_x-y-z, x is ZnO molar ratio, y is heat treatment temperature, and z is heat treatment time). Influence of Al₂O₃ contents on optical properties of CsPbBr₃ quantum dots glass. (e) Excitation spectra^[30]; (f) PL spectra^[30] (samples were marked as Al₂O₃-x, x is Al₂O₃ molar ratio)

[BO₄]四面体和[SiO₄]四面体通过顶端氧原子相互连接构成,添加的F⁻会破坏强氧桥以产生非桥氧键(Si—F、B—F)从而改变网络拓扑结构,如图4(a)、(b)所示,有利于离子的运动和热处理过程中玻璃内部量子点的成核和生长。XRD图谱衍射峰随CaF₂掺杂比例的增加而逐渐增强,如图4(c)所示。365 nm紫外灯照射下可见CsPbBr₃量子点玻璃的荧光强度较高,荧光强度与CaF₂含量有关,如图4(d)所示。掺杂CaF₂

吸收光谱大致相同,但与未掺杂CaF₂样品的吸收光谱相比出现明显红移,如图4(e)所示;随着CaF₂含量增加,玻璃的发光强度先增加后减小,如图4(f)所示。当CaF₂摩尔分数为3%时,相对于未掺杂CaF₂的玻璃,量子产率可提高大约300%,如图4(g)所示。陈大钦团队也在钙钛矿量子点玻璃中引入氟化物,发现氟元素的引入改变了玻璃网络的结构^[33]。在相同的熔融-热处理条件下,氟化物掺杂的量子点玻璃的XRD衍射

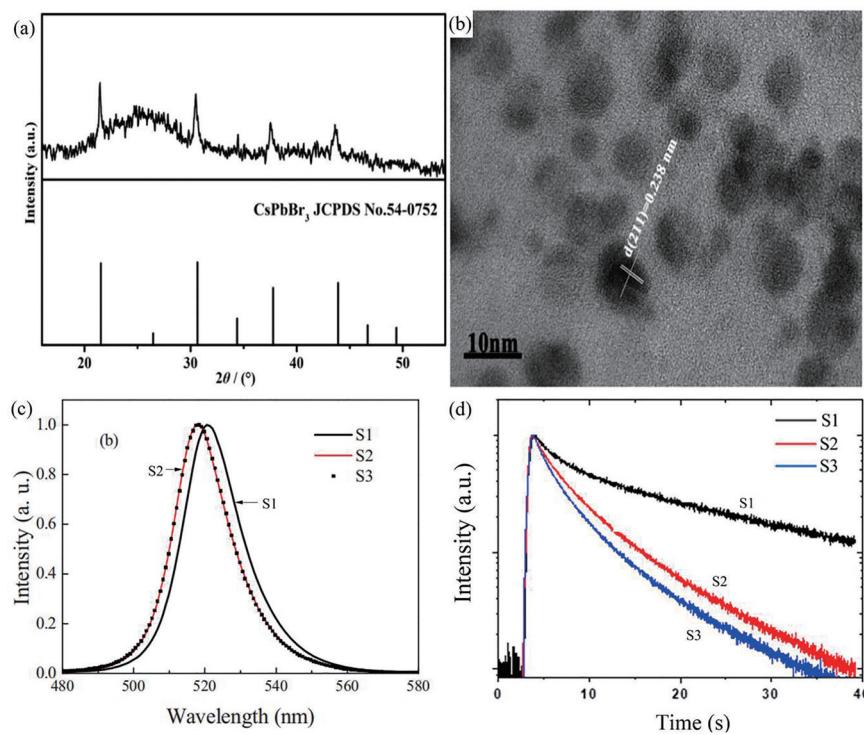


图3 不同金属氧化物(SrO、CaO和MgO)对 CsPbBr_3 量子点玻璃析晶和光学性能的影响。(a)XRD衍射图;(b)TEM图;(c)荧光光谱;(d)荧光衰减光谱(S1、S2、S3分别表示掺杂SrO、CaO和MgO的样品)^[31]

Fig. 3 Effect of different metal oxides (SrO, CaO, and MgO) on crystallization and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (a) XRD patterns; (b) TEM image; (c) PL spectra; (d) PL delay carves (S1, S2, and S3 represent samples doped with SrO, CaO, and MgO, respectively)^[31]

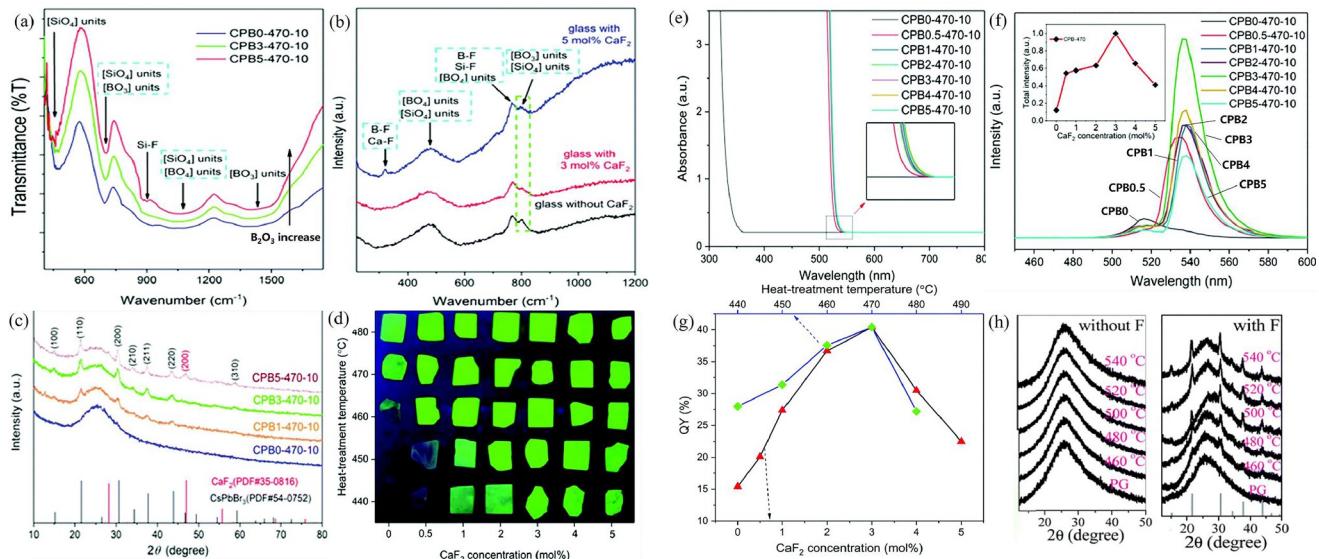


图4 CaF_2 含量对 CsPbBr_3 量子点玻璃析晶和光学性能的影响。(a)FT-IR光谱^[32];(b)拉曼光谱^[32];(c)XRD图谱^[32];(d)紫外灯下不同热处理温度和不同 CaF_2 掺杂浓度下的 CsPbBr_3 量子点玻璃图片^[32];(e)吸收光谱^[32];(f)发光光谱^[32];(g) CsPbBr_3 量子点在不同热处理温度和不同 CaF_2 含量下的荧光量子产率曲线^[32](样品标记为 $\text{CPB}_x\text{-}y\text{-}z$, x 为 CaF_2 掺杂摩尔比, y 为热处理温度, z 为热处理时间);(h)钙钛矿量子点玻璃的XRD图谱^[33]

Fig. 4 Influence of CaF_2 contents on crystallization and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (a) FT-IR spectra^[32]; (b) Raman spectra^[32]; (c) XRD patterns^[32]; (d) images of CsPbBr_3 quantum dot glass at different heat treatment temperatures and different doping concentrations of CaF_2 under UV lamp^[32]; (e) absorption spectra^[32]; (f) PL spectra of CsPbBr_3 quantum dots^[32]; (g) quantum yields curves of CsPbBr_3 quantum dots under different heat treatment temperature and different CaF_2 contents^[32] (samples were marked as $\text{CPB}_x\text{-}y\text{-}z$, x is CaF_2 doping molar ratio, y is heat treatment temperature, and z is heat treatment time); (h) XRD patterns of the perovskite QDs glasses^[33]

会更加明显,如图 4(h)所示,结果表明氟化物可改善量子点在玻璃中原位析晶和发光性能。

3.2 金属离子掺杂对钙钛矿量子点玻璃光学性能的影响

金属离子掺杂对量子点玻璃的光学性能有着较大的影响,不同的金属离子掺杂有着不同的作用和影响,其调控途径可以分为三个方面:1)部分金属离子可以提高钙钛矿量子点玻璃的析晶能力或晶体质量,实现对量子点玻璃的光学性能调控;2)部分金属离子通过与钙钛矿量子点之间进行能量传递,实现对钙钛矿量子点的光学性能调控;3)部分金属离子可以取代钙钛矿量子点的 A 或 B 配位,实现对钙钛矿量子点光的学性能调控。

1)部分金属离子可促进钙钛矿量子点玻璃析晶或提高晶体质量,优化钙钛矿量子点的发光性能。许周速团队制备了 Ag_2O 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃,通过调控掺入 Ag_2O 的含量来探究 Ag_2O 对钙钛矿量子点发光的影响^[34]。随着 Ag_2O 含量增加,XRD 谱的衍射峰先增强后减弱,如图 5(a)所示。通过 TEM 测量可知,随着 Ag_2O 含量增加, CsPbBr_3 量子点析晶浓度增

大, Ag_2O 含量进一步增加,出现了部分 Ag 纳米颗粒吸附在量子点表面,如图 5(b)所示,导致量子点晶体质量下降,从而减弱 XRD 衍射峰。随着 Ag_2O 含量逐渐增加,发光强度先增强而后减弱,如图 5(c)所示;同时,通过测量 460 °C 热处理样品的荧光衰减光谱可知,荧光衰减寿命随 Ag_2O 含量增加先增大后减小,如图 5(d)所示。相比于纯 CsPbBr_3 量子点玻璃,掺入 Ag_2O 的 CsPbBr_3 量子点玻璃荧光强度更强,可归因于光学吸收的增强和 Ag 纳米粒子的表面等离激元共振效应。邱建备团队也制备了 Ag_2O 掺杂的 CsPbBr_3 量子点玻璃^[35]:清晰的 XRD 衍射峰说明量子点的晶体质量较好,如图 5(e)所示;红外光谱显示 1050 nm⁻¹附近的峰位置发生移动,如图 5(f)所示,归因于 Ag_2O 含量增加使玻璃中的游离氧含量增加,从而改变了玻璃网络结构;同时, Ag_2O 含量增加使吸收光谱和发光光谱强度先增强而后减弱,如图 5(g)、(h)所示。向卫东团队制备 Ni^{2+} 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃^[36], Ni^{2+} 的掺杂增强了钙钛矿纳米晶的形成能力,提高了钙钛矿纳米晶体质量,使得 CsPbBr_3 量子点玻璃展现出更高的荧光强度和量子产率。

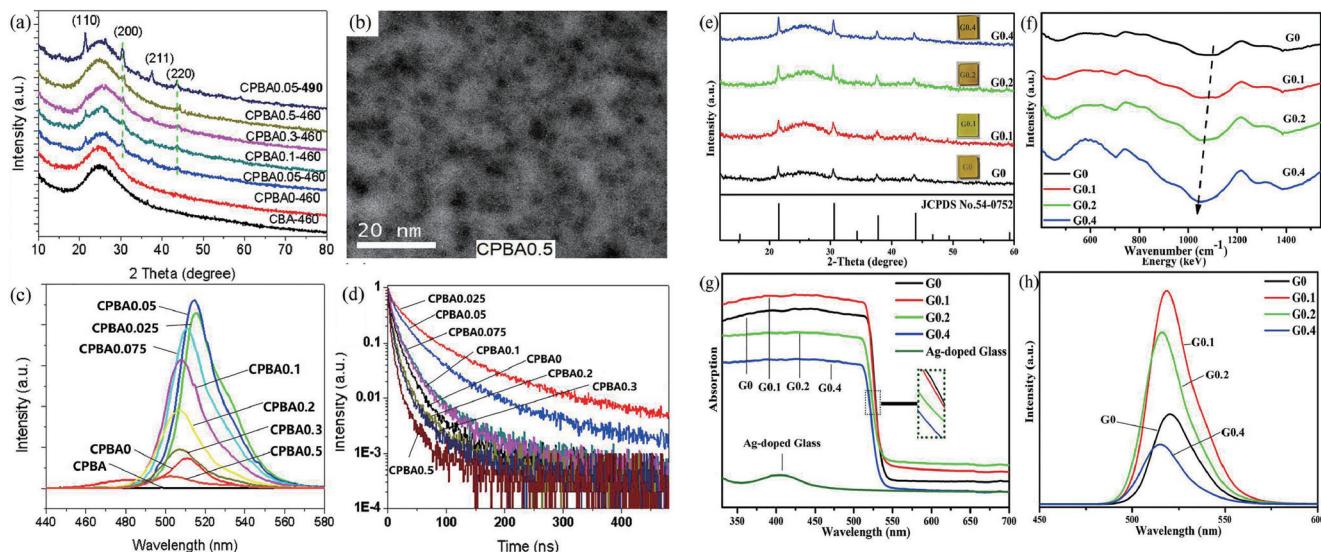


图 5 Ag_2O 含量对 CsPbBr_3 量子点玻璃析晶和光学性能的影响。(a) XRD 图谱^[34]; (b) TEM 图片^[34]; (c) 发光光谱^[34]; (d) 荧光衰减光谱^[34](样品标记为 CPBAx-y , x 为 AgO 掺杂摩尔比, y 为热处理温度)。 Ag_2O 含量对 CsPbBr_3 量子点玻璃的影响。(e) XRD 图谱^[35]; (f) 红外光谱^[35]; (g) 吸收光谱^[35]; (h) 发光光谱^[35](样品标记为 Gx , x 为 AgO 掺杂摩尔比)

Fig. 5 Effect of AgO contents on crystallization and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (a) XRD patterns^[34]; (b) TEM image^[34]; (c) PL spectra^[34]; (d) PL delay spectra^[34] (samples were marked as CPBAx-y , x is the molar ratio of AgO doping, and y is the heat treatment temperature). Effect of Ag_2O contents on CsPbBr_3 quantum dots glass. (e) XRD patterns^[35]; (f) infrared spectra^[35]; (g) absorption spectra^[35]; (h) PL spectra^[35] (samples were marked as Gx , x is the AgO doping molar ratio)

2)稀土离子和钙钛矿量子点之间可产生能量传递,用于调控钙钛矿量子点玻璃的发光性能。徐时清团队在 CsPbBr_3 量子点玻璃中掺入 Dy^{3+} :在紫光灯(UV)激发下, Dy^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃具有两个发光峰,分别为 Dy^{3+} 发光和 CsPbBr_3 量子点发光,如图 6(a)^[37] 所示;通过调节测量时样品的温度(313~453 K)改变了 Dy^{3+} 和 CsPbBr_3 量子点之间的能量传递

关系,从而使玻璃在紫外灯照射下呈现不同颜色,实现了 Dy^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃的多色发光调控,如图 6(b)所示。邱建备团队在硅硼锌基玻璃中析出了 Tb^{3+} 掺杂的 CsPbI_3 量子点:随 Tb^{3+} 含量上升,发光光谱逐渐蓝移,发光光谱强度先增大后减小,光谱蓝移归因于 Tb^{3+} 掺入导致量子点尺寸减小^[38];同时,量子点荧光寿命先增加后减小,原因是适当掺入 Tb^{3+} 可以使

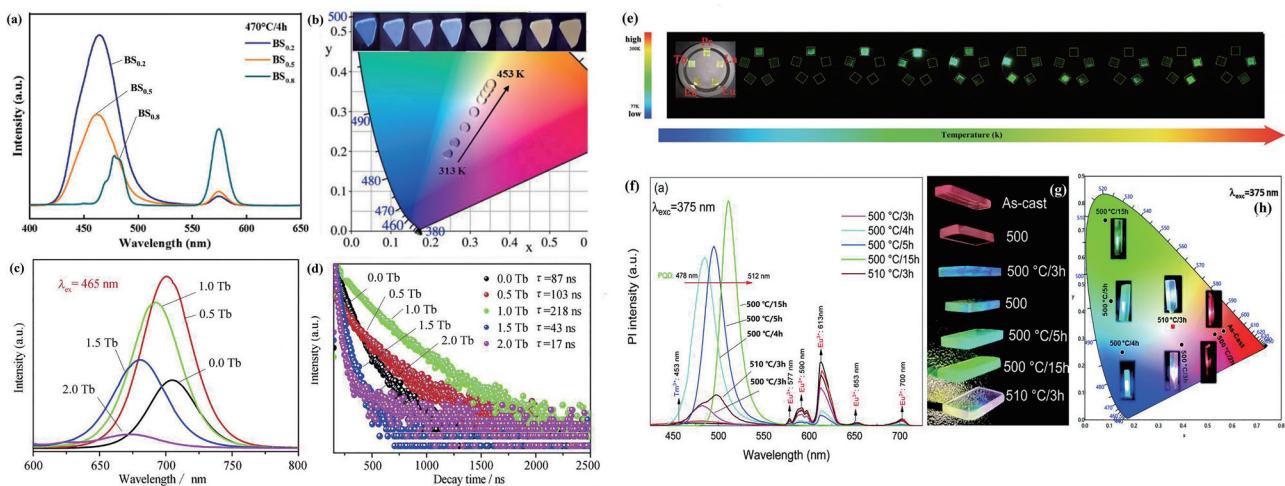


图 6 Dy^{3+} 含量对 CsPbBr_3 量子点玻璃光学性能的影响。(a) 发光光谱^[37]; (b) 玻璃在不同温度下的色度坐标^[37](插图为 365 nm 激发下的玻璃样品图片)(样品标记为 BS_x , x 为 Dy^{3+} 掺杂摩尔比)。 Tb^{3+} 含量对 CsPbI_3 量子点玻璃光学性能的影响。(c) 发光光谱^[38]; (d) 荧光衰减光谱^[38]; (e) 升温过程的荧光图^[39]。 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂对 CsPbBr_3 量子点玻璃的影响。(f) 375 nm 激发下样品的发光光谱^[40]; (g) 数字图像^[40]; (h) 对应的 CIE 色度图^[40]

Fig. 6 Effect of Dy^{3+} contents on optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (a) PL spectra^[37]; (b) CIE color coordinates of glass in different temperature^[37] (illustration is glass sample picture excited in 365 nm) (samples were marked as BS_x , x is the molar ratio of Dy^{3+} doping). Effect of Tb^{3+} contents on optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (c) PL spectra^[38]; (d) PL delay spectrum^[38]; (e) fluorescence images during temperature rise^[39]. Influence of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doping on CsPbBr_3 quantum dots glass. (f) PL spectra of samples excited at 375 nm^[40]; (g) digital images^[40]; (h) corresponding CIE color coordinates^[40]

量子点表面缺陷钝化,从而提高荧光寿命,但是掺入过量的 Tb^{3+} 降低了荧光寿命,如图 6(c)、(d) 所示。该团队^[39]还研究了不同稀土离子(Lu^{3+} 、 Te^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 La^{3+})和 CsPbBr_3 量子点共掺的特性,记录了升温过程不同稀土掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃的荧光图,如图 6(e) 所示,可见不同的稀土掺杂对 CsPbBr_3 量子点玻璃发光性能的影响有较大的差异。Erol 等^[40]制备了 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺 CsPbBr_3 量子点玻璃,稀土离子 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 的掺入提高了量子点的量子产率,通过改变热处理温度,量子点玻璃可发出不同颜色的荧光,如图 6(f)、(g) 所示,同时具备良好的光、热、化学和水稳定性。不同热处理条件下的量子点玻璃在波长为 375 nm 光激发下的色度坐标,如图 6(h) 所示。

3) 金属卤化物钙钛矿的结构式可写成 ABX_3 的形式,A 表示一价金属离子(如 K^+ 、 Rb^+ 等),通过这些金属离子取代铯铅卤化物钙钛矿中的 Cs^+ ,形成新的钙钛矿材料,从而改变钙钛矿量子点玻璃的光学性能。向卫东团队通过熔融-热处理技术成功制备了 A 位 K^+ 掺杂的 $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 量子点,发光光谱随 K^+ 的掺杂浓度增加而蓝移^[41],如图 7(a) 所示, $\text{K}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{PbBr}_3$ 钙钛矿量子点的量子产率最高为 62%,并且具有良好的热稳定性,如图 7(b) 所示。该团队还在硅硼锌基玻璃中制备了 A 位 Rb^+ 离子掺杂的 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 量子点^[42],随 Rb^+ 离子掺杂含量上升,发光光谱和吸收光谱逐渐蓝移,如图 7(c)、(d) 所示。

卤化物钙钛矿量子点玻璃 B 位掺杂也是研究的方向之一,B 表示二价金属离子(如 Sn^{2+} 、 Cd^{2+} 等),这些

金属离子则取代铯铅卤化物钙钛矿中的 Pb^{2+} 。向卫东团队制备出 B 位 Sn^{2+} 掺杂的 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ 量子点玻璃, Sn^{2+} 掺入后 CsPbBr_3 量子点仍能保持良好的立方晶相和空气稳定性,在 550 °C 热处理温度下, $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.36, 0.5, 0.7$) 的吸收光谱和发射光谱强度蓝移^[43],如图 7(e) 所示,掺杂过量的 Sn^{2+} 会破坏量子点结构,从而导致量子产率降低,如图 7(f) 所示。同时 Sn^{2+} 对 Pb^{2+} 的取代,减小了 Pb^{2+} 对环境的危害。该团队还通过 Cd^{2+} 掺杂制备 $\text{CsCd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ 量子点玻璃^[44]:随 Cd^{2+} 离子的掺杂含量增加,(110)晶相的 XRD 衍射峰由于 Cd^{2+} 对 Pb^{2+} 的取代引起的晶格收缩而向大角度偏移,如图 7(g) 所示;同时量子点玻璃的发光光谱蓝移,如图 7(h) 所示,且发光光谱在 473~518 nm 范围内波长可调,最高量子产率为 68.8%。这种 A、B 位离子掺杂技术可实现不同发光性能的钙钛矿量子点玻璃。

4 钙钛矿量子点玻璃的应用

1) 信息存储和防伪应用

邱建荣团队在磷硼酸玻璃基底中析出了 CsPbX_3 量子点,通过超快激光诱导使 CsPbX_3 量子点析晶^[45],如图 8(a) 所示,并基于 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶实现绿、黄和红三色图标,如图 8(b)~(d) 所示,该项发现有望应用于多维信息编码和防伪领域。陈大钦团队通过将 CsPbX_3 量子点玻璃粉末与 $\text{Tm}: \text{KYb}_2\text{F}_7$ 纳米材料混合制备高极性溶液和光稳定性的新型防伪材料,该混合材料浸泡在水中 30 天,或者在 30 W 的 365 nm 紫外灯下持续照射

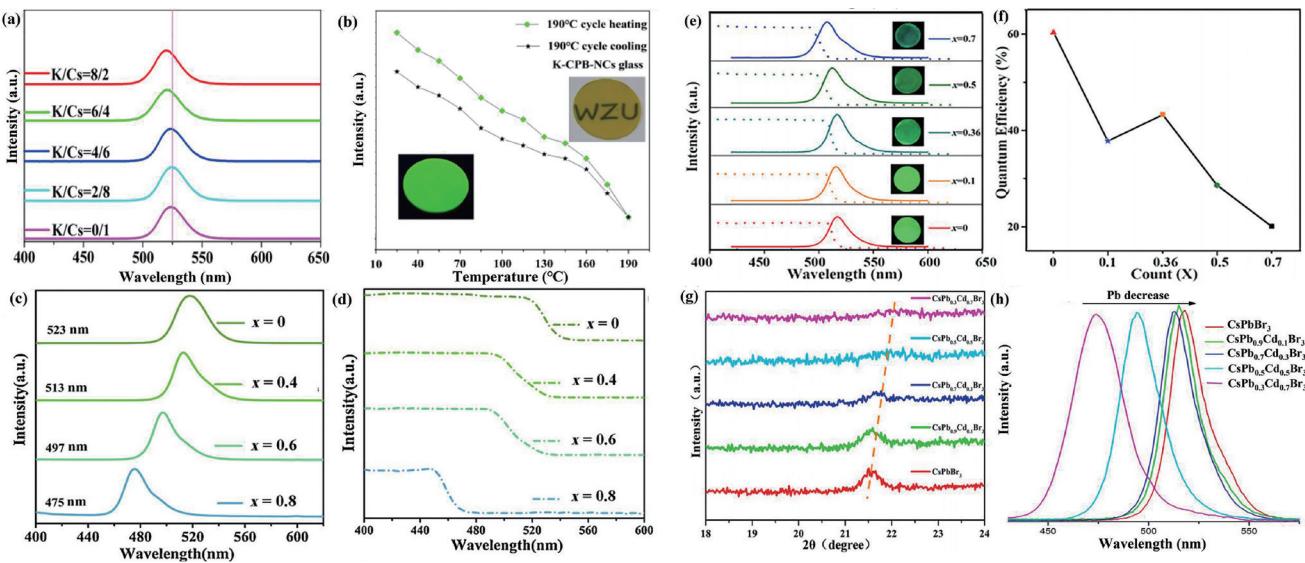


图 7 K^+ 含量对 CsPbI_3 量子点玻璃光学性能的影响。(a)发光光谱^[41];(b)热稳定性循环图^[41]。 Rb^+ 含量对 CsPbI_3 量子点玻璃光学性能的影响。(c)发光光谱^[42];(d)吸收光谱^[42](x 为 Rb^+ 掺杂比例)。 Sn^{2+} 含量对 CsPbI_3 量子点玻璃光学性能的影响。(e)发光光谱^[43];(f)荧光量子产率曲线^[43](x 为 Sn^{2+} 掺杂比例)。 Cd^{2+} 含量对 CsPbI_3 量子点玻璃析晶和光学性能的影响。(g)XRD 图谱^[44];(h)发光光谱^[44]

Fig. 7 Effect of K^+ contents on optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (a) PL spectra^[41]; (b) thermal stability cycles images^[41]. Effect of Rb^+ contents on optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (c) PL spectra^[42]; (d) absorption spectra^[42] (x is Rb^+ doping ratio). Effect of Sn^{2+} contents on optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (e) PL spectra^[43]; (f) PL quantum yield curves^[43] (x is Sn^{2+} doping ratio). Effect of Cd^{2+} contents on crystallization and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots glass. (g) XRD patterns^[44]; (h) PL spectra^[44]

48 h,材料发光强度都没有明显的变化^[46]。向卫东团队制备 CsPbBr_3 量子点玻璃,采用飞秒激光诱导-热处理进行定点析晶^[47]。析晶区域代表逻辑二元状态的1,非析晶区域代表逻辑二元状态的0,如图8(e)所示,样品玻璃可以通过激光诱导局部析晶,析晶部分可通过激光擦除,将样品玻璃承载的信息重置后可将信息重新写入,从而实现信息的存储和擦除功能。

2) X射线成像应用

邱建备团队制备了 Eu^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃, Eu^{3+} 促进了 CsPbBr_3 量子点晶体在基底中均匀分布,实现了15 lp/mm的高分辨率X射线成像^[48]。向卫东团队也制备了 Eu^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 量子点玻璃,并构建了基于钙钛矿量子点玻璃的X射线成像系统^[49],如图9(a)所示;该团队将被检测样品放置于X射线源和钙钛矿闪烁体之间,末端安装相机捕捉X射线成像,X射线图像理想地显示了弹簧的基本结构,如图9(b)~(d)所示,可以表明钙钛矿玻璃X射线成像系统具有探测物体内部结构的能力。

3) 固态光源与显示应用

向卫东团队在硅硼锌基底玻璃中制备出 CsPbCl_2Br 量子点,通过与 CsPbBrI_2 量子点共同叠加在紫光芯片上,合成适用于室内植物照明的固态光源,长期紫外灯照射、循环稳定性和加速老化等实验

证明,该合成材料具备很好的稳定性^[50]。徐时清团队在 TeO_2 基玻璃中制备高稳定性的 CsPbBr_3 量子点,该量子点玻璃粉末与商用 $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAlSiN}_3$ 混合叠加在 InGaN_3 蓝光芯片上可制备色温范围为2400~6600 K、显色指数为80~92、流明效率为50~60 lm/W的白光LED,同时可作为固态照明的颜色转换器和上转换激光的增益介质^[51]。Zheng等^[52]通过将制备的 CsPbBr_{3-x} 量子点玻璃研磨成粉末与商用YAG黄光荧光粉混合熔融进碲酸盐玻璃中,叠加在商用蓝光芯片上制备白光LED,通过引入 CsPbBr_{3-x} 量子点,实现最佳显色指数为86,色温5299 K的暖白光LED。向卫东团队在硼硅锌酸玻璃中制备 Gd^{3+} 掺杂 CsPbBrI_2 量子点,将该量子点玻璃与 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 商用荧光粉一起叠加在蓝光芯片上制备白光LED,实现了色温在5000~6000 K内可调,显色指数在71~95内可调^[53],如图10(a)~(c)所示。向卫东团队制备了 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺 CsPbBr_3 量子点玻璃,研究了稀土离子和钙钛矿量子点之间的能量传递关系,并成功制备出白光LED^[54]。张学杰团队制备了 CsPbBr_3 量子点玻璃,通过和商用 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 磷光膜一起放置在蓝色光源上($\lambda_{\text{em}}=460 \text{ nm}$),实现了覆盖国际电视系统委员会(NTSC)标准的124%宽色域白光,有望实现基于 CsPbBr_3 量子点玻璃材料的宽色域显示器件^[55]。

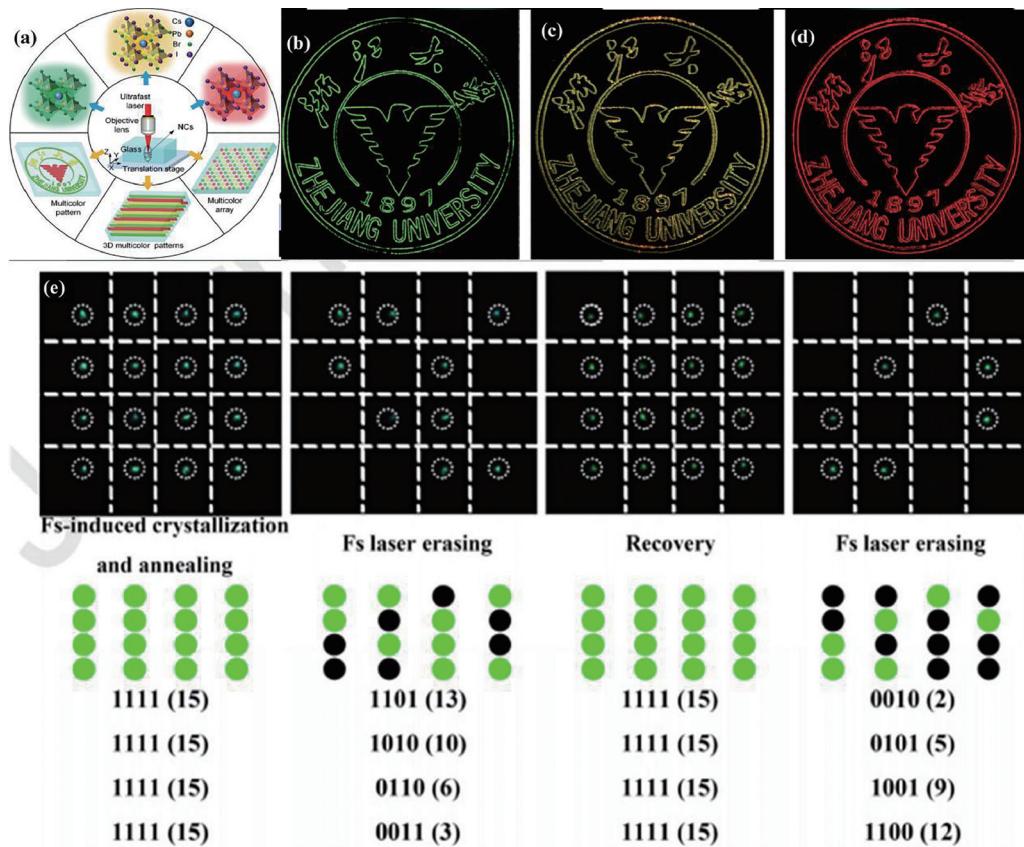


图 8 激光诱导 CsPbX_3 量子点析晶。(a) 彩色钙钛矿纳米晶和图案的直接光刻示意图^[45]; (b)~(d) 基于 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 纳米晶实现的多图案^[45]; (e) 光信息存储应用演示^[47]

Fig. 8 Laser induced crystallization of CsPbX_3 quantum dots. (a) Schematic diagram of direct photolithography of color perovskite nanocrystals and patterns^[45]; (b)–(d) multi-pattern based on $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ nanocrystals^[45]; (e) demonstration of optical information storage application^[47]

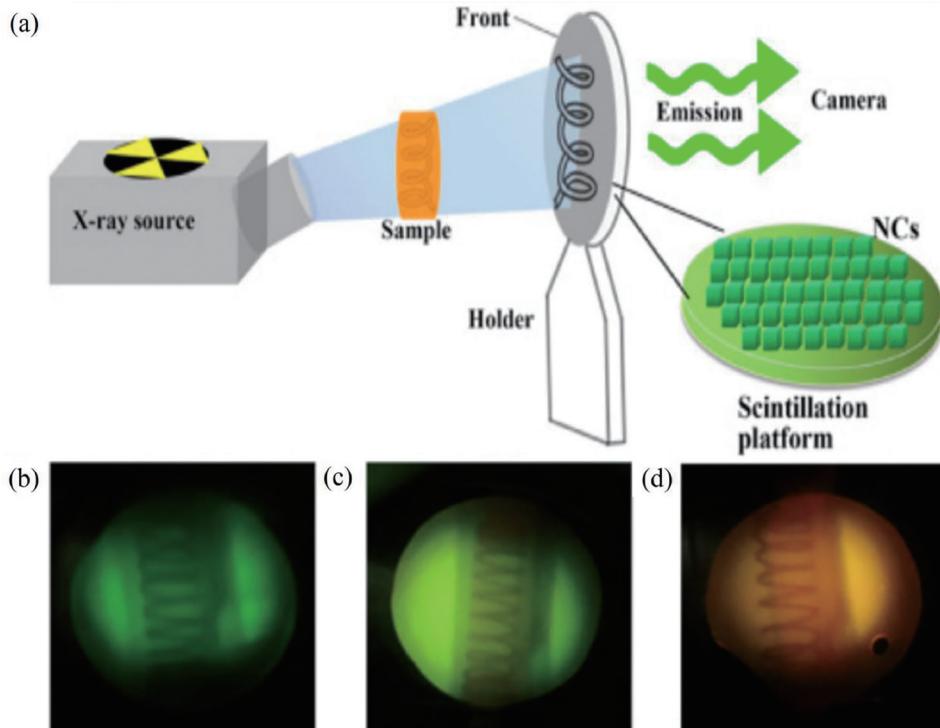


图 9 X 射线成像。(a) 实验装置示意图; (b)~(d) 样品的 X 射线成像图^[49]
Fig. 9 X ray imaging. (a) Schematic of experimental setup; (b)–(d) X ray image of sample^[49]

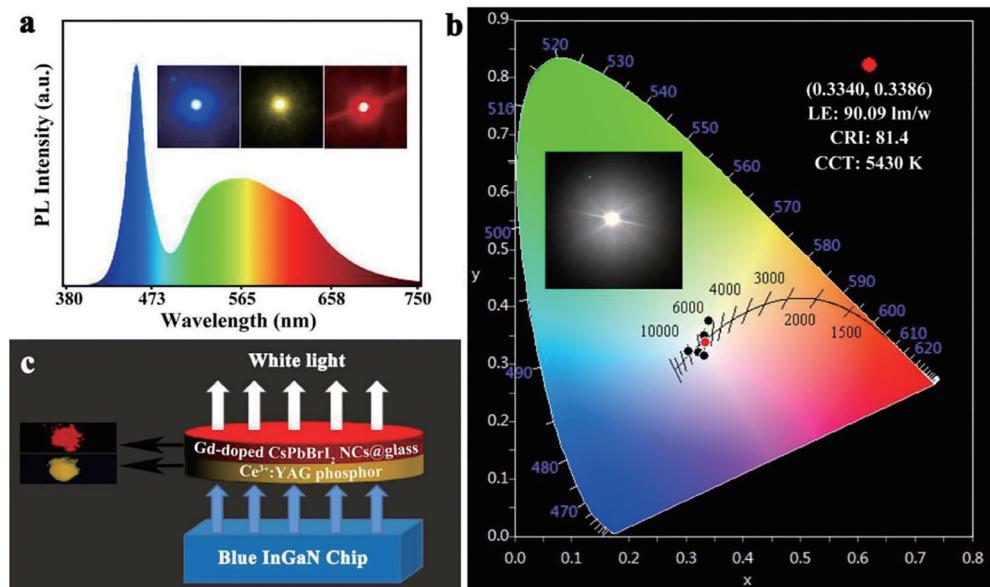


图 10 蓝色 InGaN 芯片、 Ce^{3+} :YAG 荧光粉和 Gd^{3+} 掺杂 CsPbBrI_2 量子点玻璃制备白光 LED。(a)发光光谱和相应的照片;(b)调整后的 CIE 坐标和 WLED 器件照片;(c)WLED 结构示意图和玻璃粉末在紫光灯下的荧光图^[53]

Fig. 10 White LED is prepared by blue InGaN chip, Ce^{3+} : YAG phosphor, and Gd^{3+} doped CsPbBrI_2 quantum dot glass. (a) PL spectra and corresponding images; (b) CIE coordinates and WLED device photographs; (c) schematic diagram of WLED structure and fluorescence images of glass powder under an UV lamp^[53]

5 结束语

钙钛矿量子点玻璃作为新型的量子点荧光材料,由于具备良好的稳定性和独特的光学性能,引起人们广泛的关注和研究。通过传统热处理或者飞秒激光诱导-热处理,可以制备具有良好稳定性的钙钛矿量子点玻璃,应用于 LED 照明、背光显示、防伪和信息存储等领域。然而,由于玻璃中析晶行为受众多因素制约,钙钛矿玻璃发光效率低于胶体量子点。因此,还存在一些亟待解决的问题,比如钙钛矿量子点在玻璃中析晶动力学的问题、优化量子点发光效率的问题等。理论上,需要借助经典成核理论等工具,探索钙钛矿量子点在玻璃中的析晶机理。实验上,通过玻璃网络拓扑结构调控、离子掺杂等手段,优化量子点析晶质量和光学性能。

参 考 文 献

- [1] Worku M, Tian Y, Zhou C K, et al. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions[J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): eaaz5961.
- [2] 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 Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [3] 黄斯豪, 刘征征, 杜鹃, 等. 钙钛矿微纳激光器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(7): 071602.
Huang S H, Liu Z Z, Du J, et al. Review of perovskite micro-and nano-lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071602.
- [4] 康汝燕, 闫莉莉, 张子琦, 等. 钙钛矿发光二极管的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(7): 071602.
- [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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(2): 473-480.
- [6] 王连军, 刘喆, 耿铭, 等. 新型钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1569-1584.
Wang L J, Liu Z, Geng R R, et al. Research progress on preparation methods of perovskite nanocrystals embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(10): 1569-1584.
- [7] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX_3 (X=Cl, Br, I)钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.
Lin J D, Wang Z B, Zhang R D, et al. Research progresses in preparation and applications of CsPbX_3 (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(9): 1331-1344.
- [8] 曹恩豪, 周大成, 刘营, 等. CsPbX_3 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 E H, Zhou D C, Liu Y, et al. Optical properties of CsPbX_3 quantum dots embedded glass-ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(4): 1132-1142.

究进展与机遇挑战[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(11): 1100001.

Kang R Y, Yan L L, Zhang Z Q, et al. Research progresses, opportunities, and challenges of perovskite light-emitting diodes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(11): 1100001.

[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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(2): 473-480.

[6] 王连军, 刘喆, 耿铭, 等. 新型钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1569-1584.

Wang L J, Liu Z, Geng R R, et al. Research progress on preparation methods of perovskite nanocrystals embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(10): 1569-1584.

[7] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX_3 (X=Cl, Br, I)钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.

Lin J D, Wang Z B, Zhang R D, et al. Research progresses in preparation and applications of CsPbX_3 (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(9): 1331-1344.

[8] 曹恩豪, 周大成, 刘营, 等. CsPbX_3 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 E H, Zhou D C, Liu Y, et al. Optical properties of CsPbX_3 quantum dots embedded glass-ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(4): 1132-1142.

- [9] Li S X, Pan Y, Wang W M, et al. CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded in glasses: recent advances and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134593.
- [10] Xue J P, Wang X F, Jeong J H, et al. Fabrication, photoluminescence and applications of quantum dots embedded glass ceramics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123082.
- [11] 陈长锋, 郑懿, 方朝龙. 微透镜阵列结构膜提高CsPbBr₃量子点薄膜发光效率及其稳定性[J]. *中国激光*, 2021, 48(13): 1313001.
Chen C F, Zheng Y, Fang C L. Improvement of luminescence efficiency and stability of CsPbBr₃ quantum dot films with microlens array structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(13): 1313001.
- [12] 许嘉璐, 宁存政, 熊启华. 纳米激光概述[J]. *中国激光*, 2021, 48(15): 1501002.
Xu J L, Ning C Z, Xiong Q H. Introduction to nanolasers [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(15): 1501002.
- [13] Zhang Z L, Shen L L, Zhang H L, et al. Novel red-emitting CsPb_{1-x}Ti_xI₃ perovskite QDs@glasses with ambient stability for high efficiency white LEDs and plant growth LEDs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122125.
- [14] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127777.
- [15] Wei Y, Cheng Z Y, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 310-350.
- [16] Ai B, Liu C, Wang J, et al. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (9): 2875-2877.
- [17] Yuan L, Zhou L, Xiang W D, et al. Enhanced stability of red-emitting CsPbI₃:Yb³⁺ nanocrystal glasses: a potential luminescent material[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 545: 120232.
- [18] 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.
- [19] Chen D Q, Yuan S, Chen J K, et al. Robust CsPbX₃ (X = Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(47): 12864-12870.
- [20] Xu Z S, Chen T, Zhang D D, et al. Linear and nonlinear optical characteristics of CsPbBr₃ perovskite quantum dots-doped borosilicate glasses[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 729-734.
- [21] Weng K B, Long N B, Guo Y Q, et al. Nanocrystallization of α-CsPbI₃ perovskite nanocrystals in GeS₂-Sb₂S₃ based chalcogenide glass[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 4148-4151.
- [22] Li P P, Xie W Q, Mao W, et al. A new whole family perovskites quantum dots (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) phosphate glasses with full spectral emissions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 153338.
- [23] Huang X J, Guo Q Y, Yang D D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(2): 82-88.
- [24] Sun K, Tan D Z, Song J, et al. Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: photoinduced thermal engineering and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(11): 2100094.
- [25] Zhang K, Zhou D C, Qiu J B, et al. Effect of topological structure on photoluminescence of CsPbBr₃ quantum dot doped glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154111.
- [26] Cao E H, Qiu J B, Zhou D C, et al. The synthesis of a perovskite CsPbBr₃ quantum dot superlattice in borosilicate glass[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(32): 4460-4463.
- [27] 严金华, 夏家志, 陈涛, 等. 玻璃网络结构对CsPbI₃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 J H, Xia J Z, Chen T, et al. Effect of glass network structure on optical properties of CsPbI₃ perovskite quantum dots glass[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(4): 975-982.
- [28] Xu Z S, Chen T, Xia J Z, et al. Effect of ZnO on the crystallization and photoluminescence of CsPbI₃ perovskite quantum dots in borosilicate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(5): 3303-3311.
- [29] Tong Y, Wang Q, Liu X T, et al. The promotion of TiO₂ induction for finely tunable self-crystallized CsPbX₃ (X = Cl, Br and I) nanocrystal glasses for LED backlighting display[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132391.
- [30] Shen Y C, Ma L, Jiang H Y. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the luminescence properties of inorganic perovskite (CsPbBr₃) quantum dot glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 568: 120956.
- [31] Zhang B W, Zhang K, Li L F, et al. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots by embedded in borosilicate glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159962.
- [32] Xu Z S, Chen T, Zhang D D, et al. Tuning the optical properties in CsPbBr₃ quantum dot-doped glass by modulation of its network topology[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(21): 6863-6872.
- [33] Chen D Q, Liu Y, Yang C B, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37): 17216-17221.
- [34] Xu Z S, Liu X F, Qiu J R, et al. Enhanced luminescence of CsPbBr₃ perovskite quantum-dot-doped borosilicate glasses with Ag nanoparticles[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(22): 5626-5629.

- [35] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(4): 2463-2470.
- [36] Shen C Y, Zhao Y, Yuan L, et al. Transition metal ion doping perovskite nanocrystals for high luminescence quantum yield[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122868.
- [37] Wei K, Li P P, Duan Y M, et al. Temperature-dependent color-tunable luminescence in $\text{CsPbBr}_3:\text{Dy}^{3+}$ glass ceramic[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 570: 121022.
- [38] Yang Q H, Zhao L, Fang Z H, et al. Transparent perovskite glass-ceramics for visual optical thermometry [J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(6): 712-717.
- [39] Zhang H, Yang Z, Zhao L, et al. Long persistent luminescence from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(18): 2000585.
- [40] Erol E, Kibrisl O, Ersundu M C, et al. Color tunable emission from Eu^{3+} and Tm^{3+} co-doped CsPbBr_3 quantum dot glass nanocomposites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(3): 1486-1495.
- [41] Shao G Z, Liu S N, Ding L, et al. $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$ NCs glasses possessing super optical properties and stability for white light emitting diodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122031.
- [42] Zhang H L, Yuan R R, Jin M, et al. Rb^+ -doped CsPbBr_3 quantum dots with multi-color stabilized in borosilicate glass via crystallization[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(1): 94-102.
- [43] Liu S N, Shao G Z, Ding L, et al. Sn-doped CsPbBr_3 QDs glasses with excellent stability and optical properties for WLED[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 937-944.
- [44] Zhao Y, Shen C Y, Ding L, et al. Novel B-site Cd^{2+} doped CsPbBr_3 quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED[J]. Optical Materials, 2020, 107: 110046.
- [45] 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.
- [46] Lin J D, Yang C B, Huang P, et al. Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite nanocrystals triggered by upconverting $\text{Tm}:\text{KYb}_2\text{F}_7$ nanoparticles for high-level anti-counterfeiting[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125214.
- [47] Jin M, Zhou W J, Ma W Q, et al. The inhibition of CsPbBr_3 nanocrystals glass from self-crystallization with the assistance of ZnO modulation for rewritable data storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 129812.
- [48] 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]. Advanced Science, 2021, 8(15): 2003728.
- [49] Tong Y, Wang Q, Yang H, et al. Enhanced multimodal luminescence and ultrahigh stability Eu^{3+} -doped CsPbBr_3 glasses for X-ray detection and imaging[J]. Photonics Research, 2021, 9(12): 2369-2380.
- [50] Liu J M, Shen L L, Chen Y, et al. Highly luminescent and ultrastable cesium lead halide perovskite nanocrystal glass for plant-growth lighting engineering[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(43): 13606-13612.
- [51] 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.
- [52] Zheng G H, Yang B B, Zhu Y X, et al. Phosphor in glass composited with $\text{CsPb}(\text{BrI})_3$ perovskite nanocrystals embedded glass for high CRI WLED application[J]. Optik, 2021, 248: 168097.
- [53] He Q Y, Zhang Y Q, Yu Y X, et al. Ultrastable Gd^{3+} doped CsPbBrI_2 nanocrystals red glass for high efficiency WLEDs[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128530.
- [54] Cheng Y Z, Shen C Y, Shen L L, et al. Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped CsPbBr_3 QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(25): 21434-21444.
- [55] 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]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(8): 3586-3594.