



# 通过溴碘比调节无铅钙钛矿纳米晶的荧光特性

周鑫,吴思萦,钱艳楠\*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

**摘要:** 卤化物钙钛矿化合物作为具有可调特性的半导体材料引起了人们的兴趣,由于其加工方式廉价,使其在电子领域中有巨大的应用潜力。然而,铅的毒性仍然阻碍了卤化物钙钛矿化合物的实际应用,因此亟需开发无铅卤化物钙钛矿。采用配体辅助沉积法,在室温下制备了  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 钙钛矿纳米晶,并通过调节溴碘比,调节了钙钛矿纳米晶的波长。所制备的纳米晶属于六方晶系,通过 X 射线衍射仪可以发现,随着 Br 离子添加量的增加,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  的晶体结构逐渐发生转变;荧光光谱和 Commission Internationale de l'Éclairage 图谱显示,通过调节溴碘比,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  荧光发射从绿色逐渐转变为蓝色,实现了蓝绿范围内连续的光谱调节。上述方法为无铅全无机钙钛矿纳米晶体的快速阴离子交换,提供了一种新的方案。

**关键词:** 钙钛矿纳米晶;无铅;荧光特性;溴碘比调节

**中图分类号:** O631.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2023)04-0697-05

**引文格式:** 周鑫,吴思萦,钱艳楠. 通过溴碘比调节无铅钙钛矿纳米晶的荧光特性[J]. 材料研究与应用,2023,17(4):697-701.  
ZHOU Xin, WU Siying, QIAN Yannan. Control Fluorescence Emissions of Lead-Free Perovskite Nanocrystals by Adjusting Content Ratio Br to [J]. Materials Research and Application, 2023, 17(4): 697-701.

卤化物钙钛矿化合物作为具有可调特性的半导体材料,在电子领域中得到广泛的应用,如光伏应用<sup>[1-4]</sup>。金属卤化物钙钛矿是指具有钙钛矿晶体结构的卤化金属材料,其化学表达式为  $\text{ABX}_3$ , 其中 A 是正离子 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), B 为金属 ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ), X 为负离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )<sup>[5-8]</sup>。2009年,甲基铵碘化铅 (MAPbI) 太阳能电池的效率仅为 3.8%,但在短短几年时间就其效率就超过 22%<sup>[9-10]</sup>,这是因为 MAPbI 是直接带隙半导体 (约 1.5 eV),具有载流子寿命长、能级结构缺陷容忍度高、激子结合能小等优势,但 Pb 的毒性是阻碍其实际应用的一个瓶颈。因此,需开发无铅的卤化物金属材料。研究发现<sup>[11-14]</sup>,其他  $6s^2$  元素如铋 (Sb)、铋 (Bi) 都可以替代 Pb,获得无铅钙钛矿化合物。全无机无铅金属卤化物钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 的环境稳定性好,可在大气环境下制备,解决了传统卤化物钙钛矿化合物在大气环境下结构不稳定的问题<sup>[15]</sup>。最近研究发现<sup>[17-19]</sup>,无铅卤化物钙钛矿化合物中,具有六方相的  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  薄膜可作为太阳能电池吸光层,其效率可以达到 1%<sup>[16]</sup>。采用室温合成法

和热注入法可以成功地合成出铋基卤化物纳米晶,为制备无铅卤化物钙钛矿化合物提供了可靠的信息,同时激励了人们对生长机理的深入研究,为进一步优化材料提供了可能性。

全无机混合卤化物钙钛矿常用于制备较短发射波长的蓝色发光二极管。郑等<sup>[20]</sup>采用热注射法制备全无机  $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$  钙钛矿,获得了蓝色荧光,其发光波长为 470 nm。本文采用配体辅助沉积法制备  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 纳米晶,通过调节溴碘比使发射荧光在蓝绿光区域 (436—527 nm),实现光可调。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

实验所用试剂为三溴化铋 ( $\text{BiBr}_3$ , 纯度为 99%)、三碘化铋 ( $\text{BiI}_3$ , 纯度为 99%)、溴化铯 ( $\text{CsBr}$ , 纯度为 99.99%)、碘化铯 ( $\text{CsI}$ , 纯度为 99.99%)、溴化铯 ( $\text{CsBr}$ , 纯度为 99.99%)、二甲基亚砷 (DMSO, 纯度为 99%)、辛胺 (OLAm, 纯度  $\geq 99\%$ )、乙醇 (EA, 纯度  $\geq 99.7\%$ ) 和油酸 (OA, 购买于阿拉丁和赛

收稿日期:2022-03-24

基金项目:广东省杰出青年自然科学基金项目(2015A030306041);广州市重点项目(201804020005)

作者简介:周鑫,博士研究生,研究方向为钙钛矿纳米晶发光二极管,E-mail:1016891103@qq.com。

通信作者:钱艳楠,博士,副教授,研究方向为上转换材料及钙钛矿材料,E-mail:qianyananhit@126.com。

默飞试剂公司),所有试剂使用前均没有进一步纯化。

### 1.2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$ 钙钛矿纳米晶的合成

利用配体辅助再沉淀法,合成  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 钙钛矿纳米晶。以  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  制备为例,将  $0.2 \text{ mmol}$  的  $\text{CsI}$ 、 $0.134 \text{ mmol}$  的  $\text{BiI}_3$  和  $33 \mu\text{L}$  的  $\text{OLAm}$ , 加入到  $3 \text{ mL}$  的  $\text{DMSO}$  溶液中,形成前驱液 A。将  $5 \text{ mL}$  的  $\text{EA}$  和  $0.5 \text{ mL}$  的  $\text{OA}$  充分混合,配成溶液 B。将  $0.5 \text{ mL}$  的溶液 A 缓慢滴入溶液 B 中,并将上述混合溶液加热至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  并搅拌  $10 \text{ min}$ ,离心后丢弃沉淀物,所得上清液保留待用。

此外,采用同样的方法来合成  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  和  $0.9$ ),其中通过调整  $\text{BiBr}_3$  和  $\text{BiI}_3$  的比例,合成不同溴碘比的  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$ 。

### 1.3 测试方法

利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,表征样品的晶体结构,其辐射源为  $\text{Cu}$  靶 ( $K\alpha$  ( $\lambda=0.15405 \text{ \AA}$ ))。利用 Talos F200S 型透射电子显微镜,表征  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 纳米晶的形貌。使用卓立汉光 FV-CFR-A-1707 型光学平台,测试样品的荧光特性,激发光源为氙灯。利用 SHIMADZU 公司生产的 UV-3600 Plus 紫外-可见分光光度计,测试样品的紫外吸收光谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$ 纳米晶结构

图 1 为  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  纳米晶的 X 射线衍射仪 (XRD) 测试图谱。从图 1 可见: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  衍射图谱与 PDF#23-0847 相一致,同属六方晶系结构,在  $25.8$ 、 $29.9$ 、 $32.4$  和  $42.2$   $^\circ$  处的衍射峰对应于 (202)、(204)、(205) 和 (208) 晶面;随着 Br/I 比例变化,钙

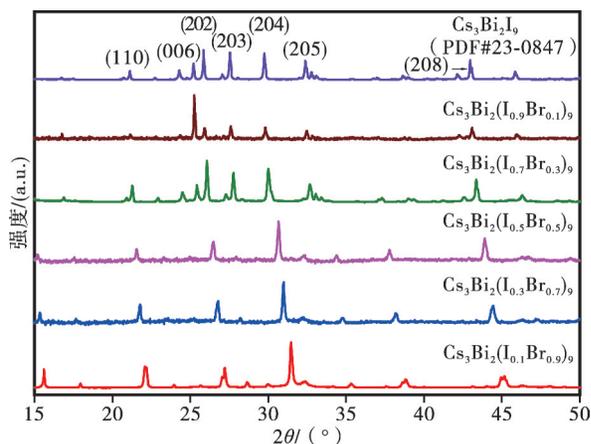


图 1  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$

钛矿纳米晶峰位发生变化,其峰位趋向于大角度方向移动。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.9})_9$  的峰位与 PDF#44-0714 相匹配,说明随着 Br 含量的增大, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  钙钛矿纳米晶的相结构会发生转变。

图 2 为  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿纳米晶的透射电子显微镜 (TEM) 图。从图 2 可见, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  晶粒尺寸大且不均匀,并且发生严重的团聚,晶格间距为  $0.342 \text{ nm}$ ,这对应于 PDF#23-0847 卡片的 (202) 晶面的  $D$  值,与 XRD 的结果相符。这主要是因为  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  钙钛矿纳米晶在大气环境条件下并不稳定,在测试过程中由于水氧侵蚀而出现团聚等现象。

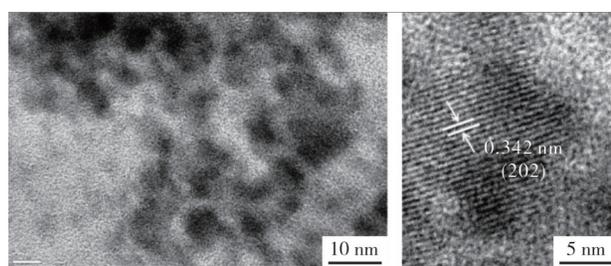


图 2  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的 SEM 图谱

Figure 2 TEM images of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

### 2.2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$ 纳米晶光致特性

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  钙钛矿纳米晶的光致发光荧光光谱 (实线) 和紫外光吸收谱 (虚线) 如图 3 所示,其对应的吸收峰、发射峰位和荧光发射峰半峰宽列于表 1。从图 3 可见: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  的紫外吸收位置约在  $372 \text{ nm}$  波段,并且随着 Br 含量的增大,吸收峰位发生蓝移,其中  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.3}\text{Br}_{0.7})_9$  及  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.9})_9$  的吸收峰位依次移动到  $368$ 、 $366$ 、 $363$ 、 $361$  和  $360 \text{ nm}$ ;从发射光谱 (虚线) 可以看出, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  纳米晶发射出绿色荧光,其发射峰位于  $527 \text{ nm}$ ,随着 Br 含量的增大,荧光发射逐渐过渡到蓝光范围, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.3}\text{Br}_{0.7})_9$  及  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.9})_9$  的发射峰依次移动至  $522$ 、 $481$ 、 $465$ 、 $448$  和  $436 \text{ nm}$ ,而  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.3}\text{Br}_{0.7})_9$  及  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.9})_9$  样品的发射峰半峰宽分别为  $79$ 、 $77$ 、 $74$ 、 $70$ 、 $73$  和  $71 \text{ nm}$ ; $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 具有间接带隙,他们的光致发光波长与间接带隙的宽度息息相关, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  的带隙宽度与卤素的变化相关,当  $\text{I}^-$  卤素占比逐渐变大时带隙则逐渐变窄,而带隙越窄光致发光位置就会发生红移,从而引起光致发光峰的一系列移动。

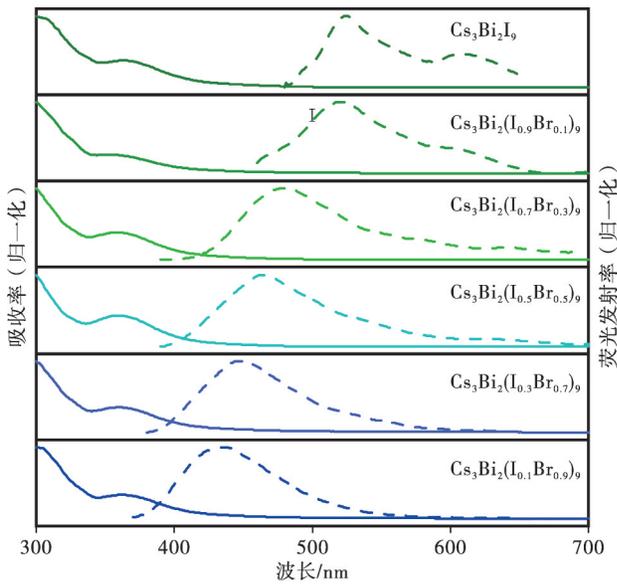


图3 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>的光致发光光谱(虚线)和紫外-吸收光谱(实线)

Figure 3 Emission spectra (solid line) and absorption spectra (dotted line) of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>

表1 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>钙钛矿的纳米晶吸收峰和发射峰位  
Table 1 Absorption peaks and emission peaks of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>

钙钛矿纳米晶	吸收峰/ nm	发射峰/ nm	发射峰半峰宽/ nm
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.1</sub> Br <sub>0.9</sub> ) <sub>9</sub>	360	436	71
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.3</sub> Br <sub>0.7</sub> ) <sub>9</sub>	361	448	73
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.5</sub> Br <sub>0.5</sub> ) <sub>9</sub>	363	465	70
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.7</sub> Br <sub>0.3</sub> ) <sub>9</sub>	366	481	74
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.9</sub> Br <sub>0.1</sub> ) <sub>9</sub>	368	522	77
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	372	527	79

利用 Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)真实描述荧光光谱的荧光颜色,通过(x和y)坐标值绘制二维平面空间图,将光致发光光谱通过计算转换为色坐标值,并将其坐标位置绘制至CIE色谱中,具体的计算方法如下。

$$K = \frac{100}{\sum_{\lambda=300}^{700} P(\lambda) \bar{g}(\lambda) \Delta\lambda} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} R &= K \sum_{\lambda=300}^{700} P(\lambda) \bar{r}(\lambda) \Delta\lambda \\ G &= K \sum_{\lambda=300}^{700} P(\lambda) \bar{g}(\lambda) \Delta\lambda \\ B &= K \sum_{\lambda=300}^{700} P(\lambda) \bar{b}(\lambda) \Delta\lambda \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{R}{R+G+B} \\ y &= \frac{G}{R+G+B} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式(1)–(3)中,  $P(\lambda)$ 和  $K$ 是相对光谱能量分布函数,其中  $P(\lambda)$ 为波长和辐射能的关系、 $K$ 为调整系数,  $R$ 、 $G$ 和  $B$ 分别为人眼对红、绿、蓝三原色的敏感值。根据式(1)–(3), Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.9</sub>Br<sub>0.1</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.7</sub>Br<sub>0.3</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.3</sub>Br<sub>0.7</sub>)<sub>9</sub>和Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.1</sub>Br<sub>0.9</sub>)<sub>9</sub>样品对应的CIE坐标(x, y)列于表2, CIE色度坐标图如图4所示。从表2和图4可见, Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.9</sub>Br<sub>0.1</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.7</sub>Br<sub>0.3</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>)<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.3</sub>Br<sub>0.7</sub>)<sub>9</sub>及Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>0.1</sub>Br<sub>0.9</sub>)<sub>9</sub>的(x, y)分别为(0.3824, 0.5749)、(0.3135, 0.5457)、(0.2271, 0.3066)、(0.1958, 0.2300)、(0.1673, 0.1513)和(0.1578, 0.0991)。表明,随着Br离子含量的增加, Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>纳米晶发光颜色逐渐从绿光移动至蓝光区域, 成功实现光色可调。

表2 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>的CIE色度坐标  
Table 2 CIE of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>

样品	CIE (x)	CIE (y)
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.1</sub> Br <sub>0.9</sub> ) <sub>9</sub>	0.1578	0.0991
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.3</sub> Br <sub>0.7</sub> ) <sub>9</sub>	0.1673	0.1513
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.5</sub> Br <sub>0.5</sub> ) <sub>9</sub>	0.1958	0.2300
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.7</sub> Br <sub>0.3</sub> ) <sub>9</sub>	0.2271	0.3066
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> (I <sub>0.9</sub> Br <sub>0.1</sub> ) <sub>9</sub>	0.3135	0.5457
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	0.3824	0.5749

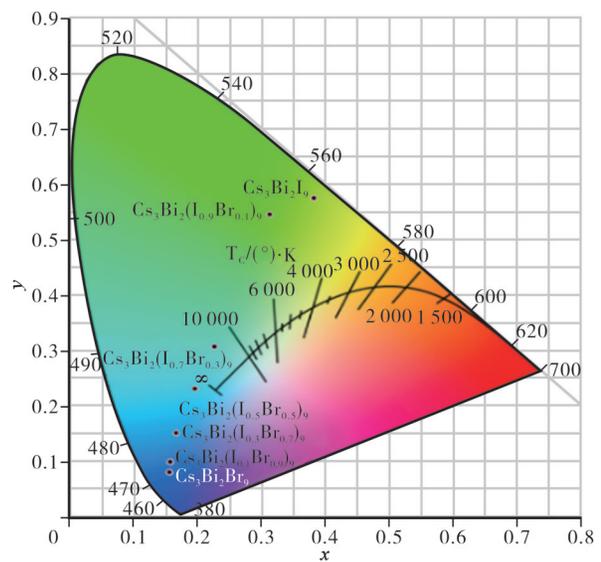


图4 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>的CIE色度坐标图  
Figure 4 CIE of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(I<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>

### 3 结论

采用配体辅助再沉淀法合成了  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$ ) 钙钛矿纳米晶, 通过调节溴碘比使荧光发射从蓝光调到绿光。这为新型无铅  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  纳米晶中快速阴离子交换提供了一种思路, 使其在常温开放环境下, 在发光二极管等光电领域、生物荧光标记和量子信息器件中具有实际的应用价值。

### 参考文献:

- [1] YUAN J, HAZARIKA A, ZHAO Q. Metal halide perovskites in quantum dot solar cells: Progress and prospects [J]. *Joule*, 2020, 4(6): 1160-1185.
- [2] WANG X, BAO Z, CHANG Y C. Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(11): 3374-3396.
- [3] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391-402.
- [4] WANG X, REN R, VALIEV R. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Chemical Society Review*, 2017, 46: 4150-4167.
- [5] GREEN M A, HO-BAILLIE A. Perovskite solar cells: The birth of a new era in photovoltaics [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(4): 822-830.
- [6] YUAN Y, XIAO Z, YANG B. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices [J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 6027-6041.
- [7] JIANG B, IOCOZZIA J, ZHAO L. Barium titanate at the nanoscale: Controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties [J]. *Chemical Society reviews*, 2019, 48(4): 1194-1228.
- [8] ZHANG K, WANG Y, WANG Z L. Standard and figure-of-merit for quantifying the performance of pyroelectric nanogenerators [J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 534-540.
- [9] KOJIMA K, TESHIMA Y S, MIYASAKA T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 6050-6051.
- [10] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [11] YUAN J, HAZARIKA A, ZHAO Q. Metal halide perovskites in quantum dot solar cells: Progress and prospects [J]. *Joule*, 2020, 4(6): 1160-1185.
- [12] AHMAD K, MOBIN S M. Recent progress and challenges in  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ -based perovskite solar cells [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(44): 28404-28412.
- [13] LONG N, LIN C, CHEN F. Nanocrystallization of lead-free  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  perovskites in chalcogenide glass [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(11): 6106-6111.
- [14] EDSON M, DORCAS M, NYENGERAI Z. Lead-free halide double perovskites: A review of the structural, optical, and stability properties as well as their viability to replace lead halide perovskites [J]. *Metals*, 2018, 8(9): 1-4.
- [15] MORGAN E E, MAO L. Tunable perovskite-derived bismuth halides:  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{I}_x)_9$  [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59: 3387-3393.
- [16] HAMDEH U H, NELSON R D, RYAN B J, et al. Solution-processed  $\text{BiI}_3$  thin films for photovoltaic applications: Improved carrier collection via solvent annealing [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 6567-6574.
- [17] LENG M, CHEN Z, YANG Y, et al. Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 15012-15016.
- [18] YANG B, CHEN J, HONG F, et al. Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 12471-12475.
- [19] ZHANG Y, YIN J, PARIDA M R, et al. Direct-indirect nature of the bandgap in lead-free perovskite nanocrystals [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8: 3173-3177.
- [20] ZHENG X, YUAN S, LIU J, et al. Chlorine vacancy passivation in mixed halide perovskite quantum dots by organic pseudohalides enables efficient red 2020 blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett*, 2020(5): 793-798.

## Control Fluorescence Emissions of Lead-Free Perovskite Nanocrystals by Adjusting Content Ratio Br to I

ZHOU Xin, WU Siying, QIAN Yannan\*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Halide perovskite compounds have attracted people's interest as semiconductors with adjustable characteristics, and their processing methods are cheap, which makes them have great application potential in the electronic field. However, the toxicity of Pb still hinders the practical application of halide perovskite compounds. Therefore, we strive to develop lead-free halide perovskite.  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  ( $x=1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$  and  $0.1$ ) perovskite nanocrystals were prepared by ligand-assisted deposition at room temperature. Adjusting the content ratio of Br to I could tune the fluorescence emission emitted by  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$ .  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  perovskite nanocrystals belong to hexagonal, and the crystal structure changes from  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  to  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  with the increased content of Br ions. Fluorescence and commission internationale de l'éclairage spectra showed that the fluorescence emissions of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_9$  changed from green to blue by adjusting ratio of Br to I, achieving continuous spectral regulation in the blue-green range. This method provides a new method for rapid anion exchange of all inorganic lead-free perovskite nanocrystals.

**Keywords:** perovskite nanocrystals; lead-free; fluorescence emission; tunable content ratio of Br to I

(学术编辑:褚欣)