

基于可控合成与原位光谱的 CsPbBr₃ 纳米晶激子行为动态演化*

孔晓波 张峰 刘丽娟†

(衢州学院电气与信息工程学院, 衢州 324000)

(2025 年 11 月 30 日收到; 2026 年 2 月 4 日收到修改稿)

卤化铅钙钛矿纳米晶的优异光电性能源于其独特的激子行为, 然而传统合成方法反应迅速, 难以对纳米晶激子动力学过程进行原位研究. 为解决这一挑战, 本文开发了一种室温可控合成新策略, 通过使用三辛基氧化膦络合铅并与铯前驱体分离, 延缓 CsPbBr₃ 纳米晶的生长时间至数十分钟, 为原位监测其光学性质的动态演化提供了可能. 利用搭建的原位光谱测试系统, 成功地获得了纳米晶生长与熟化过程中吸收及荧光光谱的连续变化数据. 光谱分析显示, 第一激子吸收峰随生长时间发生红移. 进一步通过 Elliott 模型拟合吸收光谱, 观察到在 CsPbBr₃ 纳米晶生长阶段, 激子结合能与禁带宽度之间呈现出清晰的线性关联. 本研究不仅为实现钙钛矿纳米晶形成过程的动态观测提供了新方法, 所揭示的激子参数间的内在规律更为理解其光物理机制及实现性能精准调控奠定重要基础.

关键词: 卤化铅钙钛矿纳米晶, 激子, 原位光谱, 可控合成

DOI: 10.7498/aps.75.20251633

CSTR: 32037.14.aps.75.20251633

1 引言

近年来, 卤化铅钙钛矿 (lead halide perovskite, LHP) 纳米晶作为一种新兴发光材料, 因其高光致发光量子产率、带隙可调、发射峰窄 (半高宽通常小于 100 meV)、吸收截面大以及激子相干时间长等优异光学特性而备受关注^[1-4]. 这些性质使其在发光二极管 (LEDs)^[5-7]、液晶背光显示^[8]、激光器^[9,10]、单光子源^[11,12] 及发光型太阳能聚光器^[13,14] 等光电器件中展现出广阔应用前景. 上述宏观光学性能的优越性, 本质上源于纳米尺度下激子的独特行为. 激子作为光生电子-空穴在量子限域下经由库仑作用形成的准粒子, 其行为强烈依赖于纳米晶的尺寸、形貌及表面配体覆盖状态等表面特性. 因此, 定量地描述表面态对激子过程的影响, 是实现

精准光电调控的关键.

目前, 针对 LHP 纳米晶激子性能的研究多集中于稳态光学性质的比较, 而对状态转变过程中光谱随时间演化的动态规律关注不足. 实际上, LHP 纳米晶在合成过程中并非静态实体, 而是历经从初始成核、晶体生长到奥斯瓦尔德熟化的动态演化路径, 其激子行为也随之变化. 实时监控钙钛矿纳米晶激子态能够帮助确定纳米晶最佳合成条件, 提升其光学性能, 并指导尺寸、形态与晶相调控, 同时还为理论研究提供了精确的数据基础, 使理论模型与实验结果的对比更加可靠, 进而加强对激子行为的理解, 推动新材料的设计和开发^[15,16].

然而, LHP 纳米晶具有晶格离子性强、形成能低、结构柔软及表面配体结合弱且动态性高等特点^[17,18], 使得对其形成过程中激子行为的实时监测面临挑战. 在热注入法^[19,20] 和配体辅助再沉淀

* 浙江省自然科学基金 (批准号: LQZQN25F05002) 和衢州市科技计划项目 (批准号: 2024K167) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llj2007weihai@163.com

法^[21,22]等传统合成方法中, 纳米晶的成核与生长极为迅速, 难以获取初期及演化阶段的光谱动态信息, 这制约了对其形成机理的深入理解. 因此, 发展新的可控合成策略以延缓反应进程、实现关键阶段的原位光谱监测显得尤为迫切.

近期研究显示, 仅调控温度、浓度等常规参数难以有效地减慢反应速率以实现原位光谱追踪. 突破该瓶颈的关键在于调控铅前驱体的酸碱形态, 构建前驱体与 LHP 纳米晶之间的新型平衡体系, 从而实现基于前驱体扩散的自限性生长. 基于对三辛基氧化膦络合铅 (Pb-TOPO) 前驱体的研究, 本文开发了一种以 1, 4-二氧六环为介质的水相合成体系, 显著地延长了 CsPbBr₃ 纳米晶的形成时间至数十分钟, 为原位监测吸收与发射光谱的动态演变提供了可能. 在该体系中, CsPbBr₃ 纳米晶呈现出清晰的激子吸收峰, 其生长阶段与熟化过程可通过动力学数据明确区分, 这对理解各阶段控制机制具有重要意义. 通过对上万条光谱数据进行统计分析, 发现生长过程中激子结合能与禁带宽度呈线性关系, 该结果与第一性原理模拟高度一致, 不仅验证了实验方案的可靠性, 也为揭示新型激子复合行为及光谱演化背后的物理机制提供了新的研究思路与量化手段.

2 实验部分

2.1 实验材料

溴化铅 (II)(PbBr₂, 99.999%)、溴化铯 (CsBr,

Aladdin, 99.0%)、1, 4-二氧六环 (≥99%)、油酸 (OA, 90%) 和油胺 (OLAM, ≥99.5%) 从 Sigma Aldrich 公司购买, 三辛基氧化膦 (TOPO, >90%) 从阿拉丁公司购买.

2.2 CsPbBr₃ 纳米晶合成

将 PbBr₂(1 mmol) 与 TOPO(5 mmol) 在 120 °C 下混合, 然后用 1, 4-二氧六环 (12 mL) 稀释制备 PbBr₂-TOPO 储备溶液. CsBr(2.3 mmol) 与 H₂O (10 mL) 在室温下混合制备 CsBr 储备溶液. 将 120 μL PbBr₂-TOPO 储备溶液、200 μL 油酸 (OA)、200 μL 油胺 (OLAM) 和 10 mL 1, 4-二氧六环混合, 混合溶液在剧烈搅拌下注入 10 μL CsBr 储备溶液即可得到 CsPbBr₃ 纳米晶胶体溶液, 如图 1(a) 所示.

2.3 样品的性能测试与表征

在装有 3 个准直器和 3 个 SAM905 光纤接口的改进比色皿支架中进行钙钛矿纳米晶的反应, 使用 Ocean Optics 氙钨光源 (DH-2000) 和 Ocean HR6 光谱仪获得原位吸收光谱, 在正面配置中使用光纤收集光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱, 从而减少 PL 重吸收, 原位 PL 谱用 365 nm 紫外光源激发并用光谱仪记录. 原位吸收谱和 PL 光谱测量中的时间分辨率设置为 8 ms, 并使用高速平均模式获得更高的信噪比. 反应完成后, 用稳态/瞬态荧光光谱仪 (Edinburgh FLS-980) 在 365 nm 激发下测试 CsPbBr₃ 纳米晶体的室温原位 PL 光谱,

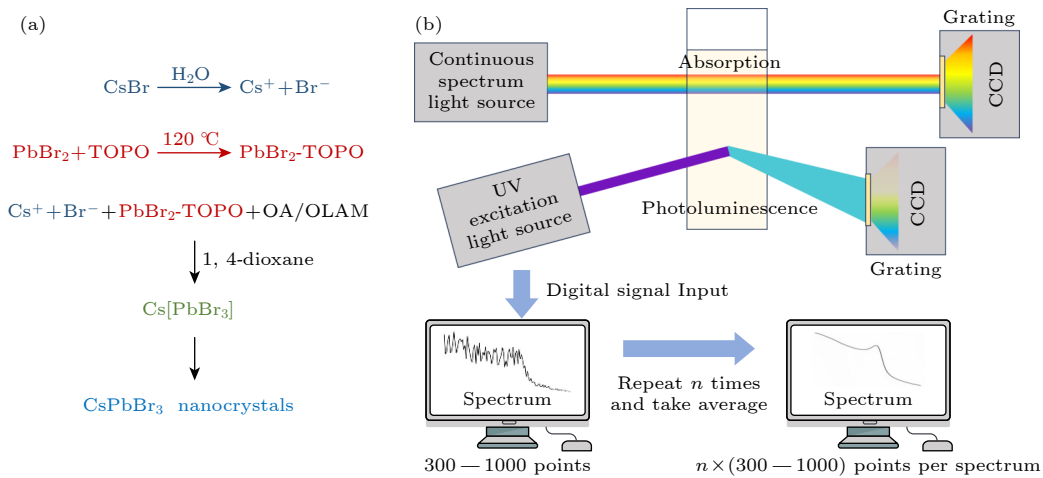


图 1 室温下速率可控的 CsPbBr₃ 纳米晶合成 (a) 制备流程示意图; (b) 原位吸收和原位 PL 光谱跟踪系统的示意图

Fig. 1. Room-temperature controlled-rate synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals: (a) An overall precursor-to-nanocrystals path; (b) schematic diagram of the *in-situ* absorption and PL spectra tracking system.

用 Agilent Cary 6000 光谱仪测试 CsPbBr₃ 纳米晶体的异位吸收光谱. 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, Thermo Fisher Science, Talos F200X) 用于表征 CsPbBr₃ 纳米晶体在 200 kV 加速电压下的尺寸和形貌, 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像的分辨率为 0.12 nm. 能量色散 X 射线 (energy dispersive X-Ray, EDX) 的能量分辨率为 136 eV (Mn-K α). 样品的结构由 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD, PANalytic, Model X pert3) Cu 靶材在 40 kV 和 250 mA 下产生的 K-alpha X 射线 ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$) 表征.

3 结果与讨论

3.1 室温下速率可控的 CsPbBr₃ 纳米晶合成

我们开发了一种简单的室温一步合成方法制备 CsPbBr₃ 纳米晶, 该方法易于光学原位监测和异位表征. 经典方法通过高温或极性溶剂途径, 在配体 OLAM/OA 的作用下, PbBr₂ 会立即转化为卤代铅酸根离子溶质 (PbBr₃⁻)^[23,24], 需要强调的是铅酸根存在形式的整体性, 而不应该被拆分为 Pb²⁺ 和 3 个 Br⁻ (类似于碳酸根 CO₃²⁻ 中不应把碳元素作为离子状态的 C₄⁺). PbBr₃⁻ 与注入的 Cs⁺ 离子的后续反应是十分迅速的, 因此 CsPbBr₃ 纳米晶的成核和生长在时间上无法分开. 为了延长 CsPbBr₃ 纳米晶生长的时间, 我们曾经尝试直接使用 PbBr₂ 粉末在弱极性环境中为纳米晶的生长供给铅元素, 这个方案能在较长的反应时间后获得多种形貌的纳米晶^[1], 但在原位紫外吸收监测中, 背景光穿过分散在弱极性环境的 PbBr₂ 粉末形成强烈的散射噪声, 难以获得吸收谱随时间的演化规律. 而吸收谱随时间的演化规律不仅能揭示量子点的生长动力学还有助于揭示激子物理参数间的关系, 这对激子复合及由激子复合引起的光发射过程的精准操控至关重要. 在之前的研究基础上, 用中性分子三辛基氧化膦 (TOPO) 作为唯一的配位剂来溶解 PbBr₂ 前驱体^[25,26]. 在室温下, 将磷酸铯 (Cs-H₂O) 水溶液注入到 PbBr₂:TOPO 溶液中, 如图 1(a) 所示. 该方法通过加入电离状态的 Cs⁺ 与配位状态的 Pb²⁺, 实现了两种元素的分离控制, 因此生长和成核过程可以分开并为生长过程的原位光谱探测提供了条件.

3.2 CsPbBr₃ 纳米晶的原位光谱性能

以上述室温合成方案为基础, 我们设计搭建了可原位记录钙钛矿纳米晶光学性质的光路, 如图 1(b) 所示. 原位记录的吸收光谱线图及二维图如图 2(a) 及图 2(b) 所示. 图中显示出显著的第一激子共振吸收并随时间持续红移, 经过大约 20 min 的缓慢生长后, 第一激子吸收峰在 495 nm, 随后又经历了大约 10 min 的熟化过程, 最终吸收峰稳定在 492 nm. 图 2(c) 和图 2(d) 为原位 PL 跟踪光谱线图及二维图, 展示了与原位吸收谱图一致的变化规律, PL 谱峰值随时间发生红移. 此外, PL 谱强度在整个过程中不断增强说明随着纳米晶尺寸增大, 有更多的 CsPbBr₃ 纳米晶在逐渐形成. 该现象进一步证实了铅元素的缓慢释放伴随的 CsPbBr₃ 缓慢形成导致纳米晶的缓慢生长这一基础实验设计思路的有效性.

图 3 给出了 CsPbBr₃ 纳米晶的 XRD 图谱, 与标准 PDF 卡片进行比对, 所有主要衍射峰位均与标准卡片对应性较好, 没有观察到明显的杂相峰, 因此判断 CsPbBr₃ 纳米晶为纯正交相, 结晶良好. 位于 15.2° 的特征峰对应 (100) 晶面, 这是正交相 CsPbBr₃ 的特征主强峰. 位于 21.5° 和 26.5° 的特征峰分别对应 (110) 和 (012) 晶面. 位于 30.6° 的特征峰对应 (112) 和 (020) 等晶面, 这个位置通常是双峰或强峰, 是正交相的另一关键特征. 而位于 34.5° 和 37.5° 的特征峰对应 (022), (200) 等更高角度的晶面. 值得注意的是, 30°—32.5° 区间为多条近邻衍射峰集中区域, 对晶格参数变化、微应变/缺陷引起的峰形不对称以及测量条件 (如 K α_2 贡献、样品位移、基底衍射) 较为敏感, 因此相较于标准卡片 (理想样品), 样品在此处表现出峰形/峰位的差异.

图 4(a) 为合成的 CsPbBr₃ 纳米晶的透射电子显微镜 (TEM) 图. 可以看出, 合成的钙钛矿纳米晶大多呈现立方体形, 具有良好的结晶形态, 分散性良好, 其平均尺寸在 40 nm 左右. 图 4(b) 和图 4(c) 所示为 CsPbBr₃ 纳米晶的高分辨透射电子显微镜图, 可以看出纳米晶内部有清晰的晶格条纹, 这些晶格条纹间距均匀, 排列有序. 通过测量晶格条纹的间距为 0.41 nm 和 0.58 nm, 分别对应纳米晶的 (100) 和 (110) 晶面. 从图 4(c) 还可以看出, 纳米晶存在界面, 界面产生的可能原因是纳米晶体熟化

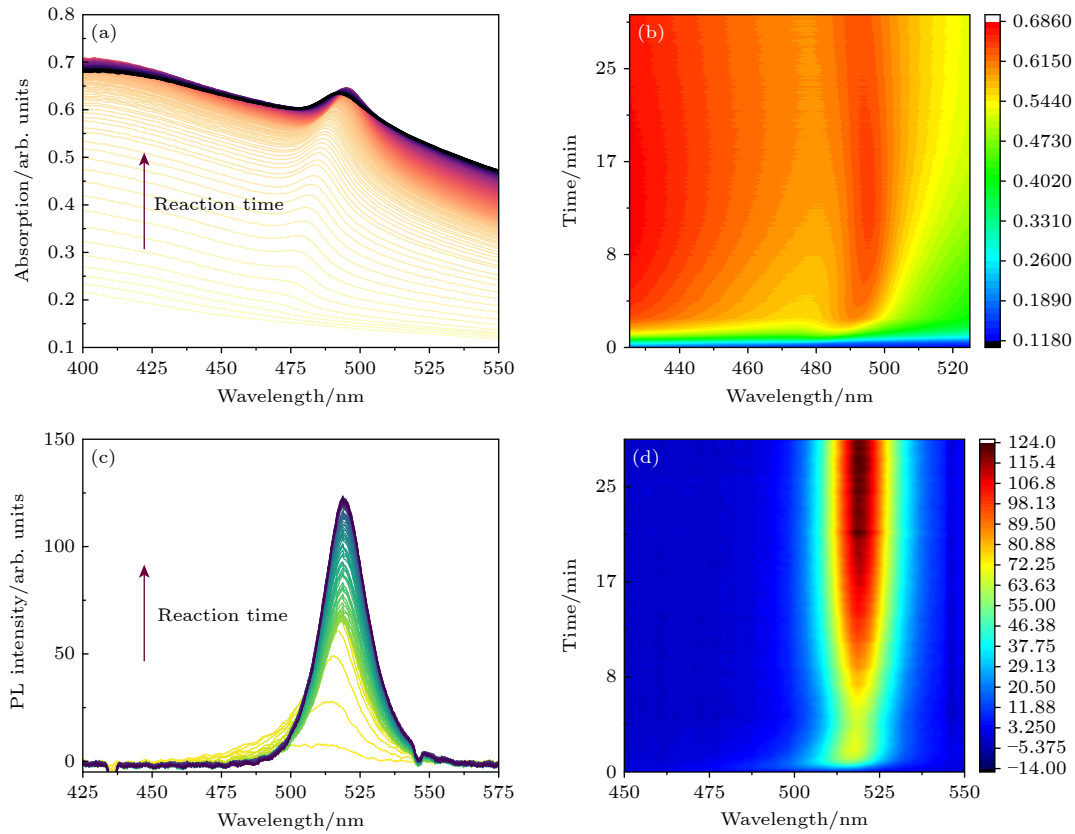


图 2 CsPbBr₃ 纳米晶的 (a) 原位吸收谱线图, (b) 原位吸收谱二维图, (c) 原位 PL 谱线图和 (d) 原位 PL 二维图

Fig. 2. *In-situ* recorded (a) absorption spectra line plots, (b) two-dimensional absorption spectra, (c) PL spectra line plots, and (d) two-dimensional PL spectra of CsPbBr₃ nanocrystals.

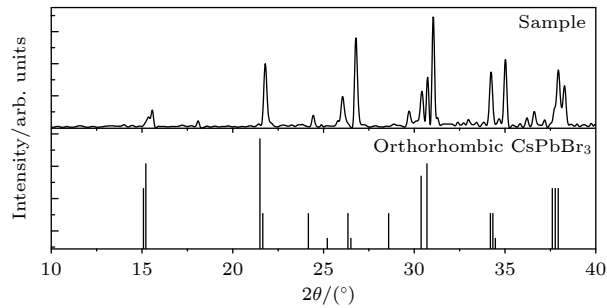


图 3 CsPbBr₃ 纳米晶的 X 射线衍射图

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CsPbBr₃ NCs.

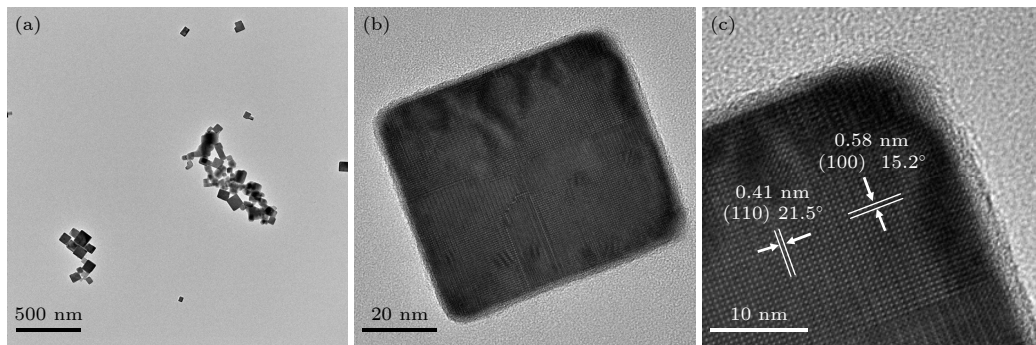


图 4 CsPbBr₃ 纳米晶的 TEM 图像 (a) 及其对应的 HRTEM 图 (b) 和 (c)

Fig. 4. TEM image of CsPbBr₃ NCs (a) and the corresponding HRTEM image (b) and (c).

过程或 TEM 测试样品制作过程中因溶剂的挥发而引起的纳米晶的聚集和黏结。

图 5 为 CsPbBr₃ 纳米晶的第一激子吸收峰和尺寸在纳米晶生长过程中随时间的变化图。平滑 CsPbBr₃ 纳米晶的原位吸收光谱, 然后计算其二阶导数, 随后二阶导数被进一步平滑, 并使用 peak_find 函数可确定第一激子吸收峰的位置。从图 5 可以看出, 第一激子吸收峰在前 5 min 快速红移, 之后趋于稳定, 呈现出完美的指数规律。在弱量子限域下 (纳米晶尺寸远大于激子玻尔直径 (约 7 nm)), 带隙变化受量子限域效应较弱, 光谱峰的红移主要源于晶体生长过程中纳米晶尺寸的逐渐增大。为了将 CsPbBr₃ 纳米晶的吸收带隙转换为纳米晶尺寸, 使用了有效质量模型^[27], 该模型包括能带非抛物线性的影响以及尺寸大于激子玻尔半径的纳米晶中电子和空穴的相关运动的影响。在弱约束情况下, 第一激子吸收峰能量 E_1 与纳米晶的尺寸关系可以表示为

$$E_1 = E_g + B_x \left[3 \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi}{L/a_x} \right)^2 - 1 \right], \quad (1)$$

其中 E_g 为禁带宽度; a_x 为激子半径; L 为立方体纳米晶边长; $\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$ 为激子减少的有效质量, 其中 m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的质量; $B_x = \hbar^2/(2\mu a_x^2)$ 为体激子结合能; $M = m_e + m_h$ 为激子总质量。从图 5 还可以看出, 纳米晶尺寸随着时间变化大致也呈现出了指数规律。

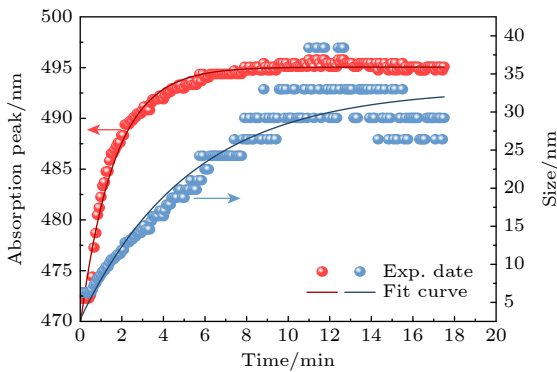


图 5 原位记录 CsPbBr₃ 纳米晶的第一激子吸收峰位置和尺寸随时间的变化

Fig. 5. *In-situ* recorded first exciton absorption peak position and size of CsPbBr₃ nanocrystals over time.

3.3 CsPbBr₃ 纳米晶激子物理参数的动态关联

借助原位光谱测试对样品光学信息的记录, 可

以进一步研究纳米晶演化过程中与光吸收、发射密切相关的激子能量状态变化。激子共振吸收包含了 CsPbBr₃ 纳米晶的激子结合能、禁带宽度、激子共振展宽等重要信息, 使用 Elliott 的理论^[28,29] 引入非抛物线因子拟合吸收光谱, 吸收光谱为激子共振吸收和连续带吸收之和, 其中连续带吸收的贡献为

$$A_{CC}(\hbar\omega) = A_1 \frac{2\pi\sqrt{E_b}}{\hbar\omega} \frac{1}{\Gamma} \int_{E_g}^{\infty} \operatorname{sech} \left(\frac{\hbar\omega - E}{\Gamma} \right) \times \frac{\xi(E - E_g)}{1 - \exp \left(-2\pi\sqrt{\frac{E_b}{E - E_g}} \right)} dE. \quad (2)$$

激子共振吸收的贡献为

$$A_{EC}(\hbar\omega) = A_2 \frac{2\pi E_b^{3/2}}{\hbar\omega} \frac{1}{\Gamma} \sum_{j=1}^{j=n} \frac{1}{j^3} \times \operatorname{sech} \left(\frac{\hbar\omega - E_g + E_b/j^2}{\Gamma} \right), \quad (3)$$

式中, A_1 和 A_2 与跃迁偶极矩成正比, E_b 是激子结合能, j 为激子态, Γ 是激子带宽, ξ 是非抛物因子。($E_g - E_b/j^2$) 是第 j 激子态的能量。我们选择 $n = 7$, 其充分包含对吸收光谱的所有激子贡献。能带非抛物效应用 $\xi(E - E_g) = 1 + 10R(E - E_g) + 126R^2(E - E_g)^2$, 其中 R 为非抛物线因子。激子吸收峰几乎完全是由于方程 (3) 中的 $j = 1$ 项造成的。在实验中, $j = 1$ 激子跃迁可被很好地识别, 而 $j > 1$ 的激子和带间跃迁没有得到光谱解析, 这和纳米晶并不是完全的单一尺寸有关。图 6 为使用 Elliott 公式拟合 CsPbBr₃ 纳米晶开始反应后 2, 10 和 30 min 的吸收光谱, 拟合范围为 2.3—2.9 eV。可以看出拟合曲线与实验数据吻合得很好, 随着反应时间的进行, 激子吸收和连续带占比不同。

进一步, CsPbBr₃ 纳米晶反应的整个过程的吸收光谱进行 Elliott 拟合, 获得纳米晶生长过程中 E_b 和 E_g 变化的时间依赖关系, 如图 7(a) 所示。拟合得到的 E_b 约 40 meV, 与其他方法得到的 E_b 具有同样的数量级且数值接近^[29,30], 因此该方法是可可靠的。在纳米晶生长过程中, E_b 和 E_g 是指数规律变化。 E_g 随时间逐渐减小的变化是纳米晶尺寸生长引起禁带宽度变大的映射, 这个变化的速率起始较快后续逐渐变慢, 是与纳米晶的晶体生长规律相对应。CsPbBr₃ 纳米晶在反应后约 22 min 时, E_b 和 E_g 开始明显增大, 特别是 E_b , 我们认为此时 CsPbBr₃

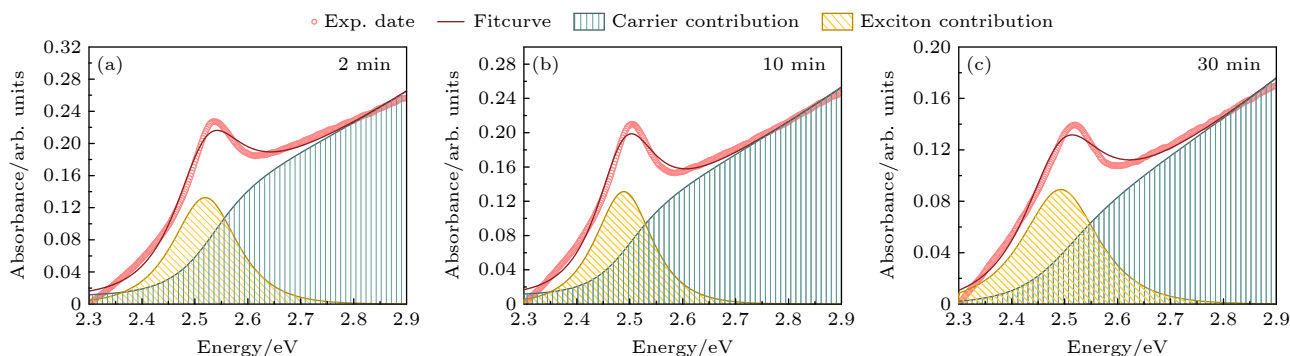

 图 6 CsPbBr₃ 纳米晶在反应后 (a) 2 min, (b) 10 min 和 (c) 30 min 的吸收光谱及其拟合图

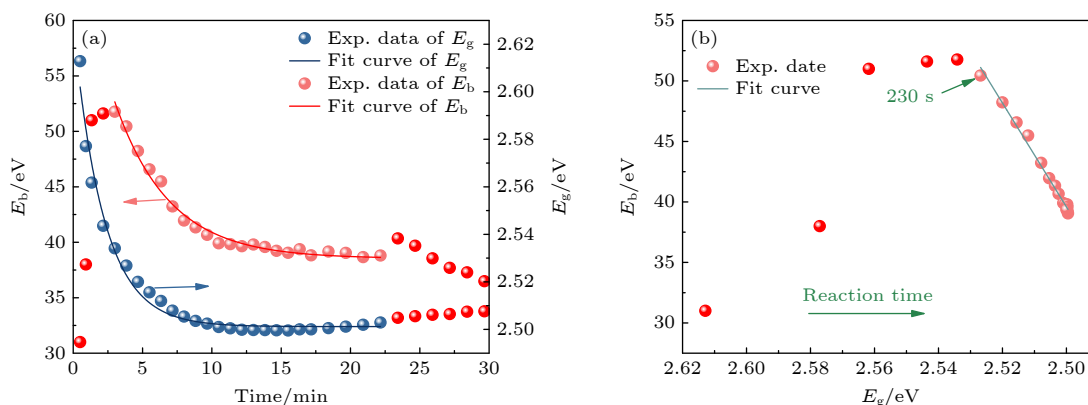
 Fig. 6. Absorption spectra and their fitting plots of CsPbBr₃ nanocrystals at (a) 2 min, (b) 10 min, and (c) 30 min after the reaction.

 图 7 (a) CsPbBr₃ 纳米晶生长过程中激子结合能 (E_b) 和带隙 (E_g) 随时间的演变; (b) E_b 和 E_g 之间的相关性

 Fig. 7. (a) Evolution of exciton binding energy (E_b) and band gap (E_g) over time during the growth of CsPbBr₃ nanocrystals; (b) correlation between E_b and E_g .

纳米晶生长基本完成, 开始进入熟化阶段. 进一步, 我们得到 E_b 和 E_g 之间的关系, 如图 7(b) 所示. 值得关注的是, 在纳米晶生长大约 4 min 后, E_b 和 E_g 呈现出良好的线性关系. 有趣的是, 通过采用 GW (Green's function and screened Coulomb interaction) 近似结合 Bethe-Salpeter 方程的第一性原理计算磷烯与氟化石墨烯等其他典型二维材料得到 E_b 和 E_g 之间也存在的显著线性关系^[31], 这值得更进一步研究.

4 结 论

本文开发了一种分别控制电离状态的 Cs⁺ 与配位状态的 Pb²⁺ 的室温合成新方法, 成功地实现了 CsPbBr₃ 纳米晶的缓慢生长, 为其原位光谱的测量及研究提供了条件. 通过构建原位光谱测试系统, 实时追踪了 CsPbBr₃ 纳米晶形成过程中吸收与荧光光谱的动态演变, 并利用 Elliott 模型对光谱进行拟合, 定量地获得了激子结合能 E_b 与禁带

宽度 E_g 等关键物理参数的时间演化规律. 研究发现, 在 CsPbBr₃ 纳米晶生长阶段 (约 4 min 后), E_b 与 E_g 之间呈现出显著的线性关联, 该实验规律与第一性原理计算高度吻合. 本工作所开发的动态监测手段为探究钙钛矿纳米晶形成机制开辟了新路径, 同时, 对激子物理参数间关联规律的解析, 为理解其光物理机制及实现光电性能的精准调控奠定了坚实基础.

参考文献

- [1] Kong X, Yu H, Xu F, Liu L, Wu Y, Cao B 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 12395
- [2] Kong X, Xu F, Wang W, Juan F, Wu Y, Li X, Li J, Chen X, Cao B 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 153104
- [3] Liu X B, Guo R T, Zhong Y X, Zhao L X, Shi H N, Liu L J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 158102 (in Chinese) [刘小冰, 郭若彤, 仲雨璇, 赵丽新, 史昊男, 刘丽娟 2020 物理学报 **69** 158102]
- [4] Chen X L, Ju B, Jiao H P, Li Y, Zhong Y J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 096802 (in Chinese) [陈雪莲, 巨博, 焦琥珀, 李燕, 钟玉洁 2022 物理学报 **71** 096802]
- [5] Kim J, Roh J, Park M, Lee C 2024 *Adv. Mater.* **36** 2212220
- [6] Otero-Martínez C, Ye J, Sung J, Pastoriza-Santos I, Pérez-

- Juste J, Xia Z, Rao A, Hoye R L, Polavarapu L 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107105
- [7] Feng J Y, Liu M, Qu Z G, Zhao D N, Li D P, Shi T F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 148502 (in Chinese) [冯继雨, 刘敏, 屈正国, 赵东楠, 李道鹏, 史同飞 2025 物理学报 **74** 148502]
- [8] He Z, Zhang C, Dong Y, Wu S T 2019 *Crystals* **9** 59
- [9] Ahn N, Livache C, Pinchetti V, Klimov V I 2023 *Chem. Rev.* **123** 8251
- [10] He Y, Su Z, Cao F, Cao Z, Liu Y, Zhao C, Weng G, Hu X, Tao J, Chu J 2023 *Nanophotonics* **12** 2133
- [11] Boehme S C, Nguyen T, Zhu C, Cherniukh I, Feld L G, Dirin D N, Bodnarchuk M I, Katan C, Even J, Kovalenko M V 2025 *Nat. Photonics* **19** 864
- [12] Zhu C, Marczak M, Feld L, Boehme S C, Bernasconi C, Moskalenko A, Cherniukh I, Dirin D, Bodnarchuk M I, Kovalenko M V 2022 *Nano Lett.* **22** 3751
- [13] Jin L, Selopal G S, Liu X, Benetti D, Rosei F 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2405653
- [14] Zhao H, Sun R, Wang Z, Fu K, Hu X, Zhang Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902262
- [15] Sheehan T J, Saris S, Tisdale W A 2025 *Adv. Mater.* **37** 2415757
- [16] Han G R, An M N, Jang H, Han N S, Kim J, Jeong K S, Yoon T H, Cho M 2025 *Nat. Commun.* **16** 4956
- [17] Fiuzza-Maneiro N, Sun K, Lopez-Fernandez I, Gomez-Grana S, Muller-Buschbaum P, Polavarapu L 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 1152
- [18] Imran M, Caligiuri V, Wang M, Goldoni L, Prato M, Krahn R, De Trizio L, Manna L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2656
- [19] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [20] Peng L, Dutta A, Xie R, Yang W, Pradhan N 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2014
- [21] Zhang X, Bai X, Wu H, Zhang X, Sun C, Zhang Y, Zhang W, Zheng W, Yu W W, Rogach A L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3337
- [22] Li X, Wu Y, Zhang S, Cai B, Gu Y, Song J, Zeng H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2435
- [23] Almeida G, Goldoni L, Akkerman Q, Dang Z, Khan A H, Marras S, Moreels I, Manna L 2018 *ACS Nano* **12** 1704
- [24] Hui J, Jiang Y, Gokcinar O O, Tang J, Yu Q, Zhang M, Yu K 2020 *Chem. Mater.* **32** 4574
- [25] Akkerman Q A, Nguyen T P, Boehme S C, Montanarella F, Dirin D N, Wechsler P, Beiglböck F, Rainò G, Erni R, Katan C 2022 *Science* **377** 1406
- [26] Kong X B, Liu M Z, Zhang F, Liu L J 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 242103
- [27] Krieg F, Sercel P C, Birian M, Andrusiv H, Bodnarchuk M I, Stöferle T, Mahrt R F, Naumenko D, Amenitsch H, Rainò G, Kovalenko M 2021 *ACS Cent. Sci.* **7** 135
- [28] Chang Q, Bao D, Chen B, Hu H, Chen X, Sun H, Lam Y M, Zhu J X, Zhao D, Chia E E 2022 *Commun. Phys.* **5** 187
- [29] Ruf F, Aygüler M F, Giesbrecht N, Rendenbach B, Magin A, Docampo P, Kalt H, Hetterich M 2019 *APL Mater.* **7** 031113
- [30] Qin C, Jiang Z, Zhou Z, Liu Y, Jiang Y 2021 *Nanomaterials* **11** 463
- [31] Choi J H, Cui P, Lan H, Zhang Z 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 066403

Dynamic evolution of exciton behavior in CsPbBr₃ nanocrystals via controlled synthesis and *in-situ* spectroscopy*

KONG Xiaobo ZHANG Feng LIU Lijuan †

(College of Electrical and Information Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

(Received 30 November 2025; revised manuscript received 4 February 2026)

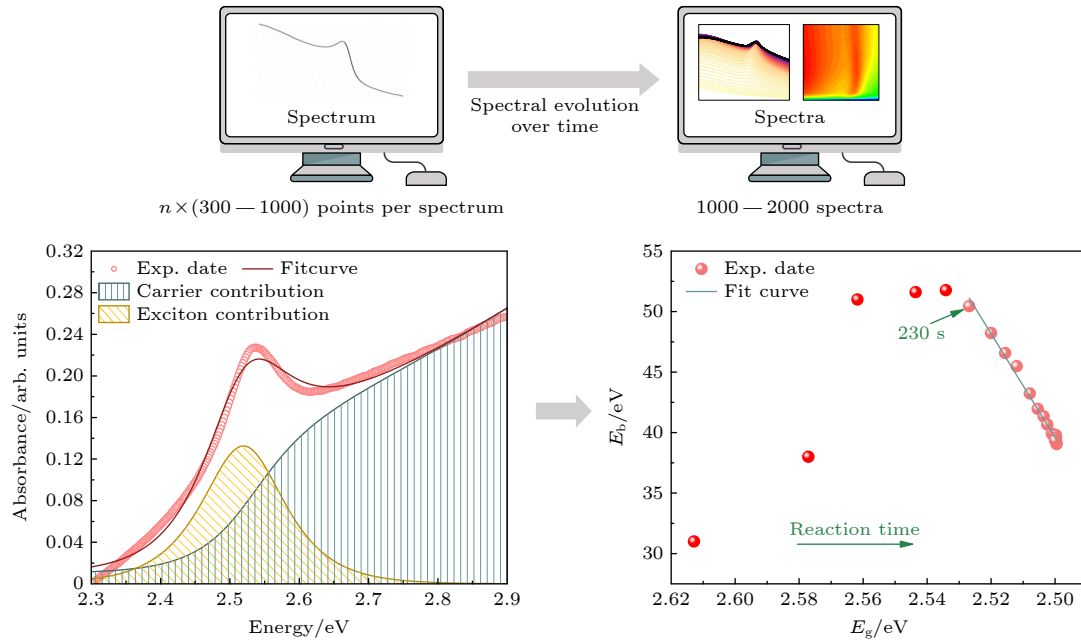
Abstract

In recent years, lead halide perovskite (LHP) nanocrystals have attracted considerable attention due to their excellent optical properties, including high photoluminescence quantum yield (PLQY), tunable band gap, narrow emission peak, large absorption cross-section, and long exciton coherence time. These outstanding optoelectronic characteristics arise from their unique exciton behavior. However, conventional synthesis methods involve rapid reactions, which hinder *in-situ* investigations of nanocrystal exciton dynamics. To overcome this limitation, this work develops a novel room-temperature synthesis approach that independently controls ionized Cs⁺ and coordinated Pb²⁺, thereby enabling the slow growth of CsPbBr₃ nanocrystals and establishing a foundation for *in-situ* spectral measurement and analysis. By implementing an *in-situ* spectroscopic

* Project supported by the Joint Funds of Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. LQZQN25F05002) and the Quzhou Municipal Science and Technology Planning Project, China (Grant No. 2024K167).

† Corresponding author. E-mail: lj2007weihai@163.com

measurement system, the real-time dynamic evolution of absorption and photoluminescence (PL) spectra during CsPbBr₃ nanocrystal formation is successfully tracked. The spectra are fitted using the Elliott model, allowing quantitative determination of the temporal evolution of key physical parameters, such as exciton binding energy (E_b) and band gap (E_1). It is observed that during the growth stage of CsPbBr₃ nanocrystals (after ~ 4 min), E_g and exhibit a strong linear correlation, in excellent agreement with first-principles calculations. This study not only introduces a new methodology for dynamically observing the formation process of LHP nanocrystals but also reveals intrinsic relationships among exciton parameters, thereby providing a crucial foundation for understanding their photophysical mechanisms and enabling precise performance regulation.



Keywords: lead halide perovskite nanocrystals, exciton, *in-situ* spectroscopy, controlled synthesis

DOI: [10.7498/aps.75.20251633](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251633)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251633](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251633)

基于可控合成与原位光谱的CsPbBr₃纳米晶激子行为动态演化

孔晓波 张峰 刘丽娟

Dynamic evolution of exciton behavior in CsPbBr₃ nanocrystals via controlled synthesis and *in-situ* spectroscopy

KONG Xiaobo ZHANG Feng LIU Lijuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251633

CSTR: 32037.14.aps.75.20251633

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251633>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

形貌可控的CsPbBr₃钙钛矿纳米晶的制备及其形成动力学的原位光致发光研究

Preparation of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with controllable morphology and *in-situ* photoluminescence of formation kinetics

物理学报. 2022, 71(9): 096802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212228>

简便合成相可调的CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆复合纳米晶及相转变过程的原位研究

Facile synthesis of phase-adjustable CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆ composite nanocrystals and *in-situ* study of phase transformation process

物理学报. 2024, 73(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240247>

等离子体轰击单层WS₂引入缺陷态对束缚激子光学性质的影响

Influence of defects induced by plasma-bombarded monolayer WS₂ on optical properties of bound excitons

物理学报. 2024, 73(13): 137802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240475>

二维半导体材料中激子对介电屏蔽效应的探测及其应用

Detection of dielectric screening effect by excitons in two-dimensional semiconductors and its application

物理学报. 2022, 71(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220054>

介电环境屏蔽效应对二维InX (X = Se, Te)激子结合能调控机制的理论研究

Theoretical study on regulatory mechanism of dielectric environmental screening effects on binding energy of two-dimensional InX (X = Se, Te) exciton

物理学报. 2023, 72(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230528>

高效稳定的CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆混合相钙钛矿纳米晶的制备及形成过程

Preparation and formation process of high efficient and stable CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆ nanocrystals with mixed phase

物理学报. 2023, 72(9): 097801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230066>