材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.20251111001

基于CdSe的胶体二维异质结构纳米晶体制备及性能

孟　竹*，滕万东，陈绍杰
（沈阳理工大学 理学院，沈阳 110159）

摘　要： 二维半导体纳米晶体因其独特的量子限域效应和优异的光电性能，在光电器件领域具有广阔的应用前景。文章以四层CdSe纳米片为核，采用高温热注射法分别制备了CdSe/CdS核/冠结构与CdSe/CdZnS合金型核/壳结构两种二维异质结构纳米晶体，并系统研究了其光学性质、形貌特征及外电场响应行为。表征结果表明：核/冠结构仅在横向维度上生长，纵向量子限域效应保持不变，其光致发光峰位于512 nm，半高全宽为8 nm，光谱呈均匀展宽特征；合金型核/壳结构随壳层增厚出现显著光谱红移，最终发光峰位于629 nm，壳层厚度约为1 nm，量子产率达80%。外加电压下的量子受限Stark效应研究表明，两种异质结构的光致发光强度均随电压升高而降低，并伴随谱线红移与展宽，发光峰位移量与外加电压呈近似二次函数关系，拟合幂指数分别为1.7（核/冠）和1.8（核/壳），与理论值接近，证实样品具有良好的结构均一性与晶体质量。此外，合金型异质结构因具有平滑的能带梯度，对外电场的响应更为敏感。此研究为二维异质结构纳米晶体的可控制备及其在光电调制等领域的应用提供了实验依据。

关键词： 二维纳米晶体；异质结构；热注射法；量子受限Stark效应
中图分类号： O782；TN383　**文章编号：** 1001－5868（2026）02－0335－05

Synthesis and Properties of CdSe-Based Colloidal Two-Dimensional Heterostructure Nanocrystals

MENG Zhu, TENG Wandong, CHEN Shaojie
（**School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, CHN**）

Abstract: Two-dimensional semiconductor nanocrystals have attracted considerable attention in optoelectronic applications owing to their unique quantum confinement effects and excellent optical properties. In this study, a high-temperature hot-injection method was adopted to synthesize two types of two-dimensional heterostructured nanocrystals, namely CdSe/CdS core/crown and CdSe/CdZnS alloyed core/shell structures, using four-monolayer CdSe nanoplatelets as cores. The optical properties, morphological characteristics, and external-electric-field response behaviors of the as-prepared samples were systematically investigated. Spectroscopic and morphological characterization revealed that the core/crown structure grew exclusively in the lateral dimension, and consequently, the vertical quantum confinement effect remained unchanged. The photoluminescence peak of the core/crown structure was detected at 512 nm, with a full width at half maximum of only 8 nm, which indicated homogeneous broadening. In contrast, the alloyed core/shell structure displayed significant spectral redshift with increasing shell thickness. The final product exhibited a photoluminescence peak at 629 nm, shell thickness of approximately 1 nm, and quantum yield of 80%. A detailed

收稿日期：2025－11－11.
基金项目：辽宁省教育厅基本科研项目（JYTQN2023053）；人力资源与社会保障部外国专家重点支撑项目（D20240221）.
* **通信作者：**孟　竹

investigation of the quantum-confined Stark effect under an applied external voltage demonstrated that the photoluminescence intensity of both heterostructures decreased with increasing voltage, accompanied by spectral redshift and broadening. The spectral shift showed approximately quadratic dependence on the applied voltage, with fitted power exponents of 1.7 (core/crown) and 1.8 (core/shell), which were well consistent with the theoretical value. These results confirmed the high structural homogeneity and crystalline quality of the synthesized samples. Furthermore, the alloyed heterostructure exhibited enhanced sensitivity to external electric fields owing to its smooth band gradient. This study provides experimental insights for achieving controlled synthesis of two-dimensional heterostructured nanocrystals and reveals their potential applications in optoelectronic modulation.

Key words: two-dimensional nanocrystals; heterostructures; hot-injection method; quantum-confined Stark effect

0 引言

半导体纳米晶体因其优异的物理化学性质一直备受科研人员的关注,其中,与应用外延生长技术相比,通过溶液法制备的胶体纳米晶体因具有成本低廉、易于集成及规模化生产等突出优势,在光电领域展现出更为显著的应用潜力[1]。随着合成与制备技术的不断发展,各类不同形貌、组分和尺寸的纳米晶体相继被成功制备[2-3]。其中,二维纳米材料自首次实现胶体CdSe纳米片的合成以来,便引发了广泛的研究兴趣[4]。与传统的零维量子点不同,这类纳米晶体具有独特的结构特征,其横向尺度在十纳米量级,而在垂直方向上则具有原子级的厚度,仅在一个维度上展现出显著的量子限域效应。得益于此,二维纳米片具有更窄的谱线宽度、更大的振子强度以及超快的激子复合速率等优异特性,使其在发光二极管、低阈值激光器和太阳能电池等领域具有广阔应用前景[5]。

二维纳米片研究中的重要领域之一是异质结构设计,其不仅可提升纳米晶的稳定性,还能调控材料的光电性能,如增大吸收截面、提高量子产率及抑制俄歇非辐射复合等。目前,常见的二维异质结构包括核/冠、核/壳与核/翼等类型[6-7]。其中,核/冠结构仅在内核的横向生长包覆材料,因此可以在保持量子限域效应不变的情况下,提高量子产率。核/壳结构则可以在更大程度上保护内核,减少表面缺陷,从而显著提高材料的稳定性和发光效率。尤其对于合金型异质结构,其具有平滑的能带梯度,因此展现出优于传统核/壳结构的性能,特别是在缓解晶格失配和抑制俄歇复合等方面有突出的表现[8]。因此,研究不同的异质结构二维纳米晶对于改善光电器件的性能以及新材料的研发具有重要意义。目前,异质结构胶体二维纳米晶体的合成多采用胶体原子层沉积方法,该方法在室温下可实现原子级精确的壳层构筑,而室温包覆过程常会导致量子产率较低且稳定性不足等问题,因此探索新的胶体制备技术一直是该领域研究的热点[9]。

本文聚焦于两种不同类型异质结构二维纳米晶体的合成与性能研究,以CdSe纳米片为核,采用热注射法,在高温下注入前驱体,成功制备了核/冠和合金型核/壳异质结构二维纳米晶,并系统表征了其光学性质及形貌特征。此外,通过对两种样品施加不同的外电压,分析了在异质结构胶体二维纳米片中的量子受限Stark效应。该研究对二维纳米晶体在光学调制器、电致发光器件及电场传感等领域具有重要的指导意义。

1 实验过程

1.1 核/冠CdSe/CdS纳米片的合成

首先,合成具有四个完整的CdSe单层和一层额外Cd原子的四层CdSe纳米片。在真空条件下,将浓度为0.05 mol/L硒粉与十八稀的溶液注入含有170 mg肉豆蔻酸镉和12 mL十八稀的烧瓶中。然后,将反应温度升至240℃。当溶液颜色变为亮黄色时,加入乙酸镉,反应10分钟后,将溶液温度降至室温。最后,根据尺寸选择特性离心纯化出四层纳米片,并溶解在正己烷中。为了包覆CdS冠层,用三辛基硫膦溶液和硫粉混合得到浓度为0.05 mol/L的硫前驱体,将十八烯、油酸、乙酸镉和四层CdSe纳米片加入到烧瓶中。将溶液加热至240℃,并在210℃时

以匀速注入硫前驱体溶液以形成CdS冠层。然后将溶液温度降至室温，提纯后将其溶解在正己烷中。

1.2　核/壳 CdSe/CdZnS 纳米片的合成

在烧瓶中装入 14 mg 醋酸镉、34 mg 醋酸锌、0.5 mL 油酸、5 mL 十八稀和 5 mL 四层 CdSe 纳米片，在氩气下将溶液加热至 300℃。当温度在 90℃时快速注入 0.5 mL 油胺。当温度升至 165℃，以 10 mL/h 的速度注入含 350 μL 1-辛醇的十八稀溶液（20 mL）。当温度达到 240℃时，注射速率将降至 4 mL/h。完全注入后，将溶液在 300℃下保持 50 分钟，以进行退火并充分消耗未反应的前驱体。最后将溶液迅速冷却至室温，并通过乙醇沉淀离心出核/壳结构纳米片，将其重新分散在正己烷中。

2　结果与讨论

2.1　异质结构二维纳米片的光谱及形貌表征

应用 AvaSpec-2048L 光谱仪和 FS5 荧光分光光度计，分别对样品的吸收光谱和发射光谱进行了测试。所合成的 CdSe 纳米片为四层结构，其吸收光谱和光致发光光谱如图 1 所示。

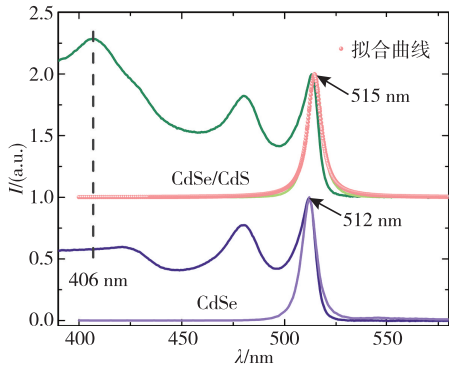
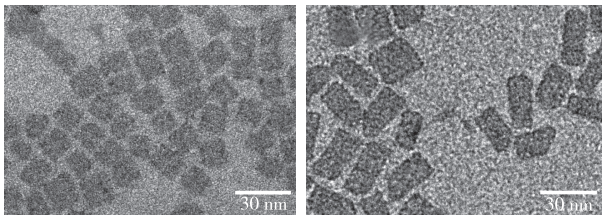


图 1　CdSe 核与 CdSe/CdS 核/冠二维纳米片的吸收光谱和光致发光光谱以及 CdSe/CdS 光致发光光谱的拟合曲线

吸收谱线可以观察到三个较为明显的吸收峰，由 CdSe 纳米片的能带结构可知，价带中存在三个能带，即重空穴、轻空穴和自旋-轨道耦合分裂带。三个吸收峰分别对应自旋-轨道耦合分裂带到导带的跃迁（420 nm），轻空穴到导带的向上跃迁（480 nm）以及重空穴到导带的向上跃迁（510 nm）[10]。应用 405 nm 的激发波长测量了 CdSe 纳米片的光致发光光谱，在 512 nm 处观察到非常尖锐的发光谱线，可见材料仅存在 2 nm 的 Stokes 位移，导致在应用时可能存在较大的自吸收现象。材料具有极窄的光致发光谱线宽度，半高全宽约为 8 nm。通常情况下，对于单分散性非常好的零维 CdSe 量子点，其光致发光谱线的半高全宽在 20～30 nm。而二维纳米片因其厚度可实现原子级精确调控，单一厚度分布使得由尺寸不均引起的非均匀展宽效应大幅降低，谱线展宽主要来源于材料本征的均匀展宽机制。此外，在 530～570 nm 范围内观察到一个微弱的发光带，这可能源于纳米片表面的悬挂键或缺陷态。由于 CdSe 的缺陷能级位于带隙之间，缺陷态捕获光子后发射的能量低于带隙能量[11]。通过增加表面配体或壳层包覆等方法，可有效抑制缺陷态对发光性能的影响。

CdSe/CdS 核/冠二维纳米片仅在横向对 CdSe 核实现包覆，因此不会改变垂直方向的量子限域效应。从吸收光谱和光致发光光谱可以看到，相对于 CdSe 核，核/冠结构的光谱并未出现明显的谱线位移或展宽。在 406 nm 处，可以观察到一个增大的吸收峰，这与 CdS 的吸收特征符合，说明 CdS 壳层成功包覆在核结构上。为证实核/冠结构的谱线为均匀加宽，对光谱进行洛伦兹线形拟合。从图中可以看出，洛伦兹拟合可以准确描述光谱轮廓，拟合结果与理论分析的纳米片发光光谱性质吻合，进一步说明实验成功地合成了具有良好均一性的核/冠结构纳米片。相对于 CdSe 的光致发光光谱，核/冠结构纳米片的光谱存在一个较小的红移，这可能是由冠层的形成引起介电常数变化所导致的[12]。

应用透射电子显微镜（TEM，JEOL-JEM 2010）进行纳米片形貌特征的表征。CdSe 纳米片的 TEM 图像如图 2 所示。



（a）CdSe 核　　（b）CdSe/CdS 核/冠二维纳米片

图 2　CdSe 核与 CdSe/CdS 核/冠二维纳米片的 TEM 图

可以看出，大多数纳米片呈近似矩形和方形，最小侧边长度约为 10 nm，已知 CdSe 的激子玻尔半径约为 3.5 nm，纳米片的两个横向边长都超过了激子玻尔半径，表明其在横向维度上呈类体相特性。四个 CdSe 单层的厚度约为 1.5 nm，使得 CdSe 纳米片在垂直方向受到强烈的量子限域效应[13]。相比于 CdSe 内核，CdSe/CdS 核/冠具有更大的横向尺寸，

表明实验成功地实现了横向冠层的生长。然而，由于样品准备以及仪器限制，实验中并没有直接观察到晶体的纵向尺寸，但结合光谱特征可以说明，该反应条件下并没有纵向生长的发生。

以合成的CdSe纳米片为核，应用热注射法进一步制备合金型核/壳CdSe/CdZnS纳米片。该纳米片的吸收光谱和光致发光光谱如图3所示。与CdSe/CdS核/冠二维纳米片不同，可以观察到随着外壳层的不断生长，光谱出现了明显红移现象。激子特征峰的显著红移是量子限域效应随着壳层的增加而不断减少导致的[14]。因此，制备不同厚度的核/壳结构，可以实现对其发光波长的调控。实验最终得到的样品发光峰大约位于630 nm，发射光谱呈现出非均匀展宽，半高全宽约为26 nm。此外，随着壳层的增厚，蓝紫光谱区域的吸光度显著增强，表明该结构在短波长处具有较大的吸收截面。

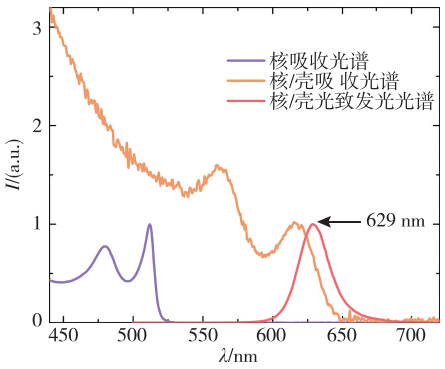


图3 CdSe/CdS核/冠二维纳米片的吸收光谱和荧光光谱

从图4中可以看出，CdSe/CdZnS二维纳米片壳层的生长使得材料的横向尺寸与纵向厚度均发生了显著改变，但整体样品仍保持了较为均匀的尺寸分布。通过测量可知核/壳结构的厚度约为3.6 nm，其中CdSe核厚度约为1.5 nm，据此估算得到外壳包覆厚度约为1 nm，相当于三个单层。应用绝对测量法测得核/壳结构的量子产率约为80%。实验结果表明，晶体表面存在的悬挂键是导致量子产率部分损失的主要因素。通过添加适量配体进行进一步的表面修饰，可有效提高样品的发光效率。上述分析表明，所制备的材料在光学性能与微观形貌方面均表现出优异特性。

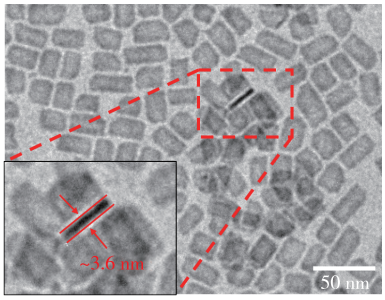


图4 CdSe/CdZnS核/壳二维纳米片的TEM图像

2.2 电压对异质结构二维纳米片光致发光的影响

通过对两种异质结构纳米片施加外电压来研究电压对光致发光的影响，在两块具有FTO涂层的玻璃中旋涂一层由PMAO聚合物处理过的纳米片薄膜，并将FTO涂层的玻璃作为电极，应用直流电压源施加外部电压。通过改变施加电压的大小，可以测量光致发光光谱强度以及谱线的变化情况。两种样品的光致发光强度和光谱线型与电压的关系如图5所示。实验外加电压范围为0～250 V，随着电压的不断增加，可观察到两种材料的发射强度均出现了大幅降低并伴随着光谱谱线的展宽。这一现象与在电场下电子和空穴的波函数出现分离，导致辐射复合概率随之减小以及电子和声子耦合的增加等原因有关[15]。

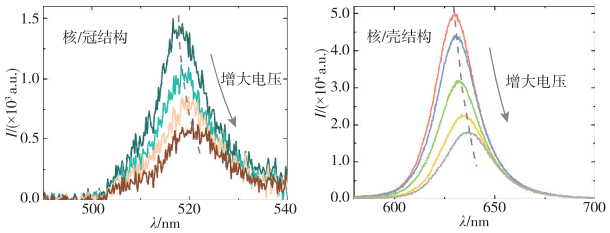


图5 CdSe/CdS核/冠与CdSe/CdZnS核/壳二维纳米片光致发光光谱随外加电压的变化

此外，光谱中可见明显的红移现象，这种红移通常是由外电场作用下的量子受限Stark效应引起的。分析谱线的偏移量与外加电压的关系，通过拟合发现在两种材料中，偏移量与电压的1.7次幂（核/冠）和1.8次幂（核/壳）呈正比关系，如图6所示。对于纳米晶体而言，理论上Stark位移与施加电压具有二次函数依赖关系[15-16]，实验拟合结果与理论预测值较为相近。如果合成样品存在多分散性或结构异质性，那么不同尺寸和结构的纳米晶体可能会引起不同程度的量子受限Stark位移，从而导致最终位移量偏离理论值。通过以上分析，可以进一步证明所合成的样品在尺寸和结构上具有较高的均一性。此外，核/壳结构的幂律关系更接近理论值，可能是因为合金型异质结构具有平滑的能带梯度，有助于载流子可以在整个晶体中离域，进而使其对外部电压的响应更加灵敏。

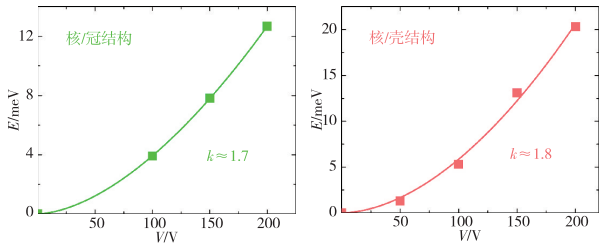


图 6　CdSe/CdS 核/冠与 CdSe/CdZnS 核/壳二维纳米片光致发光光谱偏移量与外加电压的关系图

3　结论

本文以二维 CdSe 纳米片为基础，通过高温热注射前驱体的方法，成功制备了 CdSe/CdS 核/冠和合金型 CdSe/CdZnS 核/壳两种不同类型的异质结构二维纳米晶体。表征结果表明：两种结构均实现了短波段的吸收截面增大，其中核/冠结构显示出均匀的光谱增宽，发光峰的半高全宽为 8 nm，且谱线无明显移动，说明材料实现了仅在横向维度上的壳层包覆，并未改变纵向的量子限域效应。核/壳结构随壳层增加呈现出光谱的红移现象，使得通过改变实验条件调控发射波长成为可能，最终壳层的厚度约 1 nm，发光峰位于 629 nm。此外，通过研究异质结构纳米片在外加电压下的量子受限 Stark 效应，不仅进一步说明样品在结构以及尺寸上的均一性，还揭示了具有平滑能带的异质结构二维纳米晶体在对外加电压变化的敏感度方面表现得更加优异。本研究对胶体二维异质结构纳米材料的合成以及其在光电调制等领域的研究具有重要的指导作用。

参考文献：

[1] 王艺璇，杜松睿，贾云舒，等．量子点：纳米技术的重要种子——2023 年诺贝尔化学奖[J]．首都医科大学学报，2023，44(5)：895-902.
Wang Yixuan, Du Songrui, Jia Yunshu, et al. Quantum dots: essential seeds of nanotechnology—the 2023 Nobel Prize in Chemistry[J]. Journal of Capital Medical University, 2023, 44(5): 895-902.

[2] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(19): 8706-8715.

[3] Houtepen A J, Sargent E H, Infante I, et al. Colloidal quantum dots for optoelectronics[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2025, 5: 42.

[4] Ithurria S, Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(49): 16504-16505.

[5] Diroll B T, Guzelturk B, Po H, et al. 2D II-VI semiconductor nanoplatelets: from material synthesis to optoelectronic integration[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(7): 3543-3624.

[6] Rossinelli A A, Riedinger A, Marqués-Gallego P, et al. High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets[J]. Chemical Communications, 2017, 53(71): 9938-9941.

[7] Cirignano M, Roshan H, Farinini E, et al. Blue CdSe/CdS core/crown nanoplatelet light-emitting diodes obtained *via* a design-of-experiments approach[J]. Nanoscale, 2025, 17(1): 304-313.

[8] Zhang J, Sun Y, Ye S, et al. Heterostructures in two-dimensional CdSe nanoplatelets: synthesis, optical properties, and applications[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(22): 9490-9507.

[9] Altintas Y, Gungor K, Gao Y, et al. Giant alloyed hot injection shells enable ultralow optical gain threshold in colloidal quantum wells[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10662-10670.

[10] Ithurria S, Tessier M D, Mahler B, et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure[J]. Nature Materials, 2011, 10(12): 936-941.

[11] Frantsuzov P A, Marcus R A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis[J]. Physical Review B, 2005, 72(15): 155321.

[12] Ji B, Rabani E, Efros A L, et al. Dielectric confinement and excitonic effects in two-dimensional nanoplatelets[J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 8257-8265.

[13] 余佳豪．低维镉系半导体纳米材料的结构调控及光学特性研究[D]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，2021.
Yu Jiahao. Research on structure manipulation and optical properties of low-dimensional cadmium-based semiconductor nanomaterials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

[14] Kelestemur Y, Shynkarenko Y, Anni M, et al. Colloidal CdSe quantum wells with graded shell composition for low-threshold amplified spontaneous emission and highly efficient electroluminescence[J]. ACS Nano, 2019, 13(12): 13899-13909.

[15] Empedocles S A, Bawendi M G. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots [J]. Science, 1997, 278(5346): 2114-2117.

[16] Scott R, Achtstein A W, Prudnikau A V, et al. Time-resolved stark spectroscopy in CdSe nanoplatelets: exciton binding energy, polarizability, and field-dependent radiative rates[J]. Nano Letters, 2016, 16(10): 6576-6583.

作者简介：

孟　竹(1991—)，女，吉林省四平市人，博士，主要从事半导体纳米晶体的制备与性能的研究。