材料、结构及工艺

DOI: 10.16818/j.issn1001－5868.20260210001

多壳层异质结构胶体二维纳米晶的激子动力学研究

孟 竹*,王 健
(沈阳理工大学 理学院,沈阳 110159)

摘 要: 文章制备了一种多壳层异质结构CdSe/CdS/CdZnS二维胶体纳米晶,并采用稳态光谱与时间分辨光谱技术,系统表征了其光谱特性及激子动力学行为。结果显示,样品的发光峰位于640 nm,由于壳层包覆后量子限域效应减弱,光谱相较于内核材料呈现明显红移。进一步分析在不同激发条件下的激子态类别,在低功率激光激发下,体系的激发态复合以单激子与带电激子激发态为主;随着激发光功率提高,瞬态光谱在高能区域出现双激子特征峰。通过对衰减曲线拟合并计算,得到双激子俄歇复合寿命约为1.53 ns,荧光量子产率约为8.7%。所制备的多壳层异质结构的俄歇复合寿命明显延长,表明该结构可用于实现俄歇复合的抑制以及多激子荧光量子产率的提升。

关键词: 二维纳米晶; 多壳层; 异质结构; 双激子; 俄歇复合
中图分类号: TN383 **文章编号:** 1001－5868(2026)03－0502－05

Exciton Dynamics in Multi-Shell Heterostructured Colloidal Two-Dimensional Nanocrystals

MENG Zhu, WANG Jian
(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, CHN)

Abstract: A multi-shell heterostructured colloidal two-dimensional nanocrystal of CdSe/CdS/CdZnS was synthesized. Steady-state and time-resolved spectroscopic techniques were employed to systematically investigate its spectral properties and exciton dynamic behavior. The photoluminescence peak of the sample was centered at 640 nm. Owing to the weakened quantum confinement effect, the spectrum showed a significant red shift compared with that of the inner core. Under low-power laser excitation, the nanocrystal was found to occupy the excited states of single and charged excitons. With an increase in the excitation light intensity, a characteristic peak of biexcitons emerged in the high-energy region of the transient spectra. By fitting and calculating the decay curve, the biexciton Auger recombination lifetime was determined to be 1.53 ns, with a quantum yield of approximately 8.7%. The significant extension of the Auger recombination lifetime demonstrates that this structure can suppress Auger recombination and enhance the multi-exciton quantum yield.

Key words: two-dimensional nanocrystals; multi-shell; heterostructure; biexciton; Auger recombination

0 引言

二维CdSe胶体纳米晶作为二维Ⅱ-Ⅵ族半导体材料的重要代表,其独特的层状晶体结构赋予了该材料优异的光电特性,已成为光电功能材料领域的研究热点[1-2]。通过精确调控其垂直厚度可实现严

收稿日期:2026－02－10.
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

格的单维量子限域效应，该材料展现出极窄发射光谱、大吸收截面与高振子强度，这些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展现出广阔应用前景[3-5]。

相较于单一组分体系，构建异质结构是突破二维CdSe胶体纳米晶发光性能瓶颈、实现性能优化与功能拓展的关键途径。传统单层二维异质结构主要存在表面钝化效果有限、材料性能稳定性不足等问题，且受材料结构特征限制，难以实现性能的进一步提升。相比之下，多壳层二维异质结构展现出更为突出的优势，该结构能够对CdSe核实现高效包覆，有效减少表面缺陷并增大光吸收截面，显著提升材料稳定性。同时，通过不同壳层材料的功能互补，其光电特性得以进一步优化[6-7]。

此外，多壳层异质结构具有抑制俄歇非辐射复合和提高多激子荧光量子产率的作用。俄歇复合是半导体材料中一种重要的非辐射复合通道，其核心是电子-空穴对复合时将能量转移至第三个载流子（电子或空穴），该载流子再通过声子发射释放多余能量。这一过程会显著降低光电器件的能量转换效率，且在高载流子浓度条件下表现尤为突出[8]。研究表明，俄歇复合速率并非由单一因素决定，而是取决于波函数局域化程度、电子与空穴的空间分离特性以及界面能带梯度等多因素的协同调控作用[9-10]。目前，常用的俄歇复合抑制策略主要包括制备大尺寸纳米晶体和合金型异质结构，其核心思想是通过调控纳米材料的结构与尺寸，优化载流子的空间分布和能级状态，从而削弱非辐射复合过程的影响。多壳层异质结构胶体二维纳米晶CdSe/CdS/CdZnS同时具备用于横向加宽的冠层与可实现能带渐变的合金型外壳层，被认为是实现俄歇复合抑制、提高多激子荧光量子产率的优异结构。

因此，本文采用热注射法合成核/冠/壳结构二维CdSe/CdS/CdZnS多壳层纳米晶，结合稳态光谱技术和时间分辨光谱技术，系统研究其光学特性及激子动力学过程。重点分析激子态的形成与复合过程，以及在不同激发条件下的激子态响应特征。通过激子态的功率依赖关系，分析在不同激发条件下的激子态类别，并进一步探究材料对俄歇复合抑制效果。激子态的种类、光谱特征与动力学行为是光电器件应用的重要物理基础，相关研究可为多壳层异质结构纳米材料在高性能光电器件中的应用提供理论支撑与实验依据。

1　实验过程

1.1　样品制备

样品内层的合成根据参考文献[11]改进得到，其中5 mL CdSe内核在350 nm处的光学密度为22。将12 mg乙酸镉、27.5 mg乙酸锌、0.5 mL油酸、5 mL十八烯及1/3体积的内层纳米晶一同加入50 mL三口烧瓶中。氩气环境下将体系升温至90℃，快速注入0.5 mL油胺，然后继续升温至300℃。将350 μL的1-辛硫醇溶解于20 mL十八烯中配制成前驱体溶液，在温度达到165℃时先以10 mL/h的速率注入前驱体，并在温度达到300℃时将注入速率调整为4 mL/h，直至消耗7 mL前驱体溶液。前驱体溶液完全注入后，将体系在300℃下退火20 min，随后快速冷却至室温。经洗涤、离心沉淀后，最终得到的多壳层纳米晶分散于正己烷中。

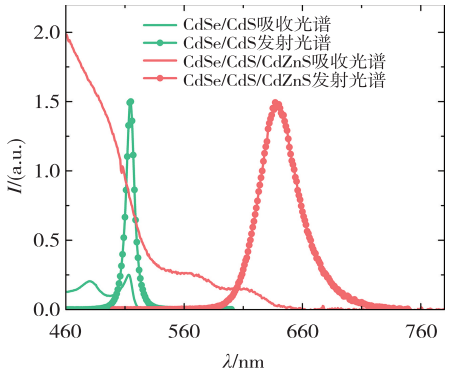
1.2　实验设备

吸收光谱采用AvaSpec-2048L光纤光谱仪测定。光致发光光谱使用FS5荧光分光光度计（Edinburgh Instruments Ltd）采集，激发波长为350 nm。样品荧光衰减曲线以405 nm脉冲激光器（DD-405L，Horiba）激发，发射信号经Kymera光谱仪（Andor）收集、光电倍增管检测后，由PicoHarp 300时间相关单光子计数系统进行光子计数统计获得。时间分辨光谱图采用MCS6A多通道计数器测定。样品形貌通过透射电子显微镜（TEM，JEOL-JEM 2010）表征。

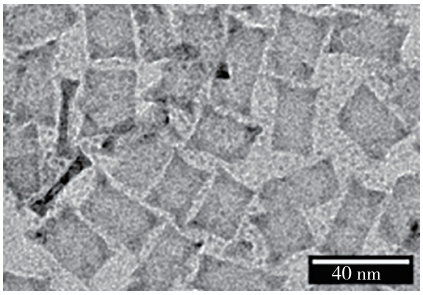
2　结果与讨论

首先，通过稳态光谱技术对材料吸收与发射光谱进行表征，如图1（a）所示。CdSe/CdS层通过在二维纳米晶CdSe内核上外延生长CdS冠层制得。材料的包覆仅发生在横向，因此并未改变纵向的量子限域效应。随着CdZnS外壳层的生长，吸收光谱在蓝紫光区的吸光度明显增强。光谱中仍可观察到与内层相对应的跃迁峰，但激子特征峰发生了显著的红移，这一现象归因于厚度增长导致的量子限制效应减弱。样品的TEM图像如图1（b）所示，测得材料纵向厚度约5 nm。此外，由于Cd的化学反应活性高于Zn，在纳米晶体的形成过程中，Cd元素更易优先参与反应并占据内层核心区域，使得其内层主要由Cd元素构成。而反应活性相对较低的Zn元素则倾向于在晶体生长后期沉积于表面，导致外

层表面呈现Zn元素富集的状态[12]。CdSe与CdS的导带差异可忽略，导带中电子向壳层发生离域，这可能是导致激子特征峰红移的另一原因。在发射光谱中同样观察到谱线红移现象，外壳层的生长使得发射波长从512 nm移动到640 nm，且发射光谱呈现出明显的展宽，这种非均匀的光谱展宽通常是由壳层生长导致的强声子耦合引起的[13]。



（a）CdSe/CdS/CdZnS纳米晶及CdSe/CdS层的吸收光谱和发射光谱



（b）CdSe/CdS/CdZnS纳米晶的TEM图像

图1 样品的光谱和TEM图像

应用时间分辨技术测量了材料的衰减曲线，如图2所示。实验在低功率可见光激发下完成，以确保没有多激子的形成。测得的衰减曲线呈现出非单指数衰减行为，这在纳米发光粒子中普遍存在，主要源于多重激子弛豫通道，包括单激子辐射复合和缺陷诱导的带电激子复合等过程[14]。缺陷捕获载流子后，在纳米晶体中形成带电激子态，受载流子间库仑相互作用与俄歇复合过程的共同影响，带电激子态的衰减速率显著快于单激子态。采用双指数模型$I(t)=A_1e^{-t/\tau1}+A_2e^{-t/\tau2}+I_0$对衰减曲线进行拟合，得到带电激子寿命$\tau_{X^*}$=11 ns和单激子寿命$\tau_X$=64 ns。CdSe/CdS/CdZnS纳米晶具有平滑的能带梯度，该结构使电子和空穴波函数的空间重叠随壳层生长而逐渐降低，从而减小了激子的复合速率，这与拟合所得的长激子寿命相吻合。

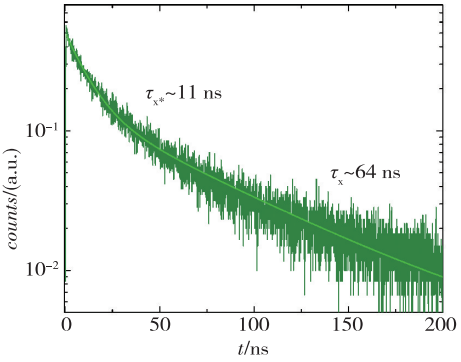


图2 样品在低功率下的衰减曲线及拟合图

为探索多壳层二维纳米晶的双激子态动力学特征，测量了在不同功率激发下的时间衰减曲线，重点研究位于发射峰值附近的衰减行为，如图3所示。采用405 nm波长的脉冲激光作为激发光源，并对曲线进行归一化处理以突出衰减曲线中的非线性快速衰减成分。从图中可以看出，在15 ns后各曲线高度重合，说明在这个时间范围内快速成分已经充分衰减，体系中仅存在单激子与带电激子的复合过程。通过在高功率激发的曲线中扣除上述两种激子态的贡献，提取出快速组分的动力学曲线，并拟合得到其时间常数约为1.4 ns，如图4所示。

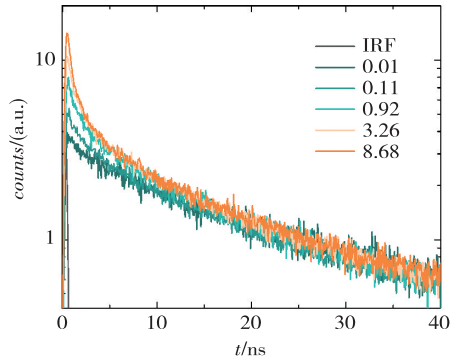


图3 不同激发功率下的归一化衰减曲线

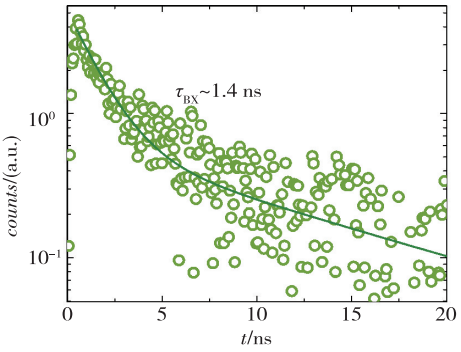


图4 双激子衰减曲线及拟合图

为进一步分析激子态的种类，图5所示为慢速与快速组分的荧光强度随激发功率的变化关系。

每个纳米晶的平均激子数$\langle N\rangle=f\times\sigma$，其中$f$是能量密度，$\sigma$是纳米晶的吸收截面。根据参考文献[6]估算得到样品的吸收截面约为$3.9\times10^{-13}\mathrm{cm}^2$，其中慢速组分取自衰减曲线 40 ns 处（快速组分已完全衰减），快速组分则通过扣除 0 ns 处线性成分对荧光强度的贡献获得。

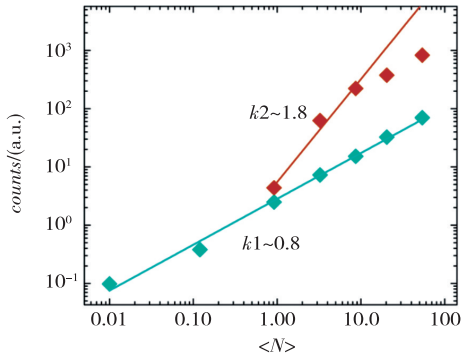
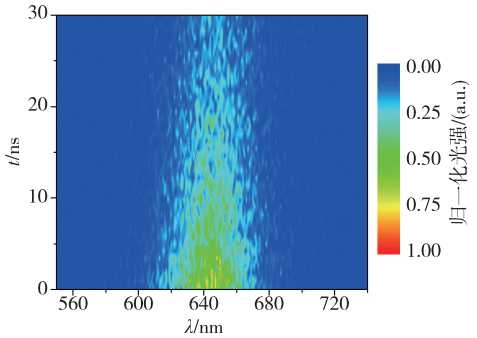


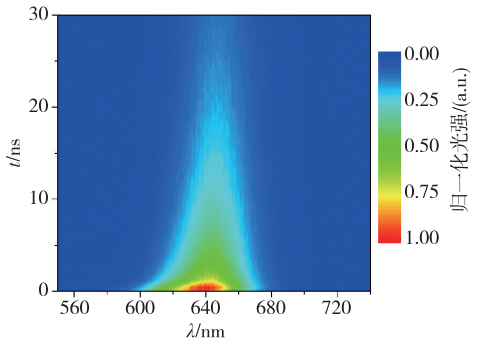
图 5　快速和慢速组分强度随激发功率变化关系图

从图中可以看出，快速组分的强度随激发强度呈 1.8 次方的规律增长，后逐渐趋于平缓，纳米晶体在高强度激发下出现了激发态饱和状况。双激子的形成是源于纳米晶体同时吸收两个光子，理论上其信号强度随激发强度的增加呈二次方增长。实验所得的指数略低于理论值 2，这可能是由俄歇湮灭以及强激光引起的样品降解导致的。对慢速组分的拟合得到增长指数约为 0.8，与激发功率呈近似线性关系，符合单激子复合的特征。双激子的荧光量子产率可由$BXQY=4\tau_{BX}/\tau_{r,BX}$计算得到，其中$\tau_{BX}$为双激子的复合寿命，$\tau_{r,BX}$为双激子的辐射复合寿命。利用自由载流子的辐射衰减模型得到双激子的辐射复合寿命为单激子的 1/4[15-16]。结合上述拟合结果计算得到双激子辐射复合寿命约为 16 ns，在该结构中双激子的荧光量子产率约为 8.7%。双激子的复合路径包括辐射复合和非辐射复合，由此可估算双激子的俄歇非辐射复合寿命约为 1.53 ns。根据报道可知，裸核 CdSe 量子点的双激子量子产率通常低于 1%[16]，而包覆单层 CdS 壳层可将其提升至约 5%[17]。通过构建多层异质结构，Kholmicheva 等利用二维量子阱实现约 12% 的双激子量子产率[18]。在俄歇非辐射复合寿命研究方面，通常情况下二维纳米晶的俄歇复合寿命在百皮秒量级，而通过合成合金型核/壳结构可将其延长至约 1.3 ns[9]。近期有研究以 CdSe/CdS 二维纳米晶为对象，将俄歇复合寿命进一步提升至 2.5 ns[19]。相比之下，本样品在双激子产率的提升以及延缓俄歇复合速率方面均展现出积极的效果，未来通过优化合成条件和组分比例可实现性能的进一步提升[20]。

利用时间分辨光谱技术，得到瞬态光谱图以分析不同时间的发射谱线变化情况，如图 6 对比了在低功率和高功率激发下的光谱。结果显示，在高功率激发时，衰减初期在主发射峰的高能侧观测到一个瞬态的新发光信号，且该信号表现出快速衰减特征。这一现象直接对应于衰减曲线中的快速衰减组分，可归属为双激子发射峰。双激子发射峰的偏移现象是由激子与激子之间的库仑相互作用引起的，激子之间的排斥作用通常会导致双激子发射峰的蓝移[21]。



(a)$\langle N\rangle=0.01$



(b)$\langle N\rangle=3.26$

图 6　样品在弱激发和强激发下的时间分辨光谱

3　结论

本研究合成了多壳层二维异质结构 CdSe/CdS/CdZnS 纳米晶，并采用稳态光谱和时间分辨光谱技术对材料的光谱及动力学特征进行了详细表征。结果显示，随着壳层生长，材料发射光谱呈现明显红移。由于电子与空穴波函数空间重叠程度显著降低，激子复合寿命明显延长。高强度激光激发下，材料在主发射峰的高能侧出现双激子发光特

征。计算得到双激子俄歇复合寿命约为1.53 ns,荧光量子产率约为8.7%,表明该结构可在一定程度上实现俄歇非辐射复合效应的抑制。本工作为多壳层异质结构二维胶体纳米晶体的研究以及多激子的应用提供了理论的指导。

参考文献:

[1] Medda A, Ghosh S, Patra A, et al. 2D cadmium chalcogenide nanoplatelets: recent progress and opportunities [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2025, 16(36): 9421-9433.

[2] 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.

[3] 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.

[4] Liu B, Gao H, Hu S, et al. Progress in the development of colloidal quantum well light-emitting diodes [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2022, 38(12): 2204052.

[5] 朱洪波, 赵志博, 张会丹, 等. 湿法制备的低维纳米材料作为激光介质的发展现状与展望[J]. 中国激光, 2024, 51(18): 1-17.
Zhu Hongbo, Zhao Zhibo, Zhang Huidan, et al. Development status and prospects of low-dimensional materials prepared by wet method as laser media [J]. Chinese Journal of Lasers, 2024, 51(18): 1-17.

[6] Taghipour N, Delikanli S, Shendre S, et al. Sub-single exciton optical gain threshold in colloidal semiconductor quantum wells with gradient alloy shelling [J]. Nature Communications, 2020, 11: 3305.

[7] Shendre S, Delikanli S, Li M, et al. Ultrahigh-efficiency aqueous flat nanocrystals of CdSe/CdS@$Cd_{1-x}Zn_xS$ colloidal core/crown@alloyed-shell quantum wells [J]. Nanoscale, 2019, 11(1): 301-310.

[8] 秦朝朝, 崔明焕, 宋迪迪, 等. CdSeS合金结构量子点的多激子俄歇复合过程[J]. 物理学报, 2019, 68(10): 272-279.
Qin Chaochao, Cui Minghuan, Song Didi, et al. Ultrafast multiexciton auger recombination of CdSeS [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(10): 272-279.

[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] Li Z, Wei J, Wang F, et al. Carrier dynamics in alloyed chalcogenide quantum dots and their light-emitting devices [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(40): 2101693.

[11] Schlosser A, Graf R T, Bigall N C. CdS crown growth on CdSe nanoplatelets: core shape matters [J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(10): 4604-4614.

[12] 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.

[13] Cui J, Beyler A P, Coropceanu I, et al. Evolution of the single-nanocrystal photoluminescence linewidth with size and shell: implications for exciton – phonon coupling and the optimization of spectral linewidths [J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 289-296.

[14] Kunneman L T, Schins J M, Pedetti S, et al. Nature and decay pathways of photoexcited states in CdSe and CdSe/CdS nanoplatelets[J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 7039-7045.

[15] Guo W, Tang J, Zhang G, et al. Photoluminescence blinking and biexciton auger recombination in single colloidal quantum dots with sharp and smooth core/shell interfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(1): 405-412.

[16] Park Y S, Roh J, Diroll B T, et al. Colloidal quantum dot lasers[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(5): 382-401.

[17] Bae W K, Padilha L A, Park Y S, et al. Controlled alloying of the core – shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of auger recombination [J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 3411-3419.

[18] Kholmicheva N, Budkina D S, Cassidy J, et al. Sustained biexciton populations in nanoshell quantum dots [J]. ACS Photonics, 2019, 6(4): 1041-1050.

[19] Benjamin E, Yallapragada V J, Amgar D, et al. Temperature dependence of excitonic and biexcitonic decay rates in colloidal nanoplatelets by time-gated photon correlation [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(16): 6513-6518.

[20] Klimov V I, Mikhailovsky A A, McBranch D W, et al. Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots[J]. Science, 2000, 287(5455): 1011-1013.

[21] Cihan A F, Kelestemur Y, Guzelturk B, et al. Attractive versus repulsive excitonic interactions of colloidal quantum dots control blue- to red-shifting (and non-shifting) amplified spontaneous emission [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(23): 4146-4152.

作者简介:

孟 竹(1991—),女,吉林省四平市人,博士,讲师,主要研究半导体纳米晶体的制备与性能。