

量子点纳米光子学及应用

Nanophotonics and Applications of Quantum Dots

程 成 程潇羽 著



科学出版社

量子点纳米光子学及应用

程 成 程潇羽 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

纳米光子学是研究纳米尺度光与物质相互作用的一门科学和技术,是近年来发展迅速的一个热门前沿领域。本书主要包括:量子点的基本概念和纳米光子学的基础理论;量子点的能级结构;量子点的制备和表征;量子点光谱;量子点的温度特性;光纤中的光传输;量子点光纤和光纤放大器;量子点光纤激光器;纳米光子学研究的几个热点领域及进展,如量子点太阳能电池、硅量子点、表面等离子激元光子学、单个等离子激元纳米粒子的光学特征、表面增强拉曼散射热点的超分辨成像等。

本书可供纳米光子学及其应用领域的科技工作者参考,也可供光学、光学工程、纳米材料、通信和电子信息等专业的研究生阅读或作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

量子点纳米光子学及应用/程成,程潇羽著. —北京:科学出版社,2017.3
ISBN 978-7-03-050378-7

I. ①量… II. ①程… ②程… III. ①纳米技术-应用-光电子学-研究
IV. ①TN201-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 258192 号

责任编辑:朱英彪 / 责任校对:桂伟利
责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 3 月第一次印刷 印张:24 1/2

字数:477 000

定价:135.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

纳米科学与技术是目前国际上最具活力的科学研究领域之一。纳米科技的成果,大大丰富了人类对物质运动规律的认识,并对经济和社会的发展产生了重大的影响。纳米光子学是纳米科技的一个重要分支,是一门结合了当代纳米科学与光子学的交叉学科,也是近年来人们非常感兴趣的新兴学科领域。

纳米光子学研究纳米尺度上光与物质的相互作用及其应用技术,涉及多学科交叉领域,覆盖范围宽广。在纳米光子学中,来自量子尺寸效应的量子约束使得纳米结构(如量子点)产生了一系列的独特的光学现象,例如,原来不发光或发弱光的块体材料变为发光或发强光、连续光谱变为分立、带隙产生移动展宽、吸收光谱产生蓝移等。研究这些独特的光学现象,并由此构成新型的量子点光电子器件与技术,是纳米光子学的重要内容之一,也是近年来人们十分感兴趣的课题。

该书的作者近年来一直在量子点纳米光子学领域工作,在光纤放大器及激光器件等方面取得了一系列卓有成效的工作。随着对量子点光学特性研究和认识的深入,作者在基于半导体量子点作为光纤增益介质等方面做了许多有益的尝试,其中有许多工作是首次提出和实现,部分成果已经收入本书。作为在纳米光子学领域工作的科技工作者,很高兴看到该书成稿并应邀撰写序言。相信该书的出版,不仅可以引起相关学科研究人员(尤其是青年科技人员)对该方面的研究兴趣,对于向大众和社会普及纳米光子学相关知识,展示纳米光子学的独特魅力,也将起到积极的推进作用。

在纳米光子学方面,目前国内已有一些研究进展类的专著,但专门论述量子点纳米光子学及其光电子器件应用方面的著作很少,从这方面来看,该书也可以起到填白补缺的作用。该书特色鲜明,前导性强,参考价值较高。该书理论体系较为完整,实验内容丰富,技术路线独特,参考文献较为丰富,无论对于纳米科技专业工作者,还是初涉者,都不失为一本较好的参考书,值得推荐,谨以此为序。

童利民

2016年8月

于浙江大学求是园

前 言

纳米光子学是纳米科技的一个重要分支和前沿领域,近年来的研究相当活跃。纳米光子学的含义非常广泛,作为一门新兴的交叉学科,它本身仍处于不断的发展当中,其内涵和外延都在深化或扩展。因此,要确切划出纳米光子学的范畴是非常困难的。一般而言,纳米光子学应当包括纳米粒子的光学行为、光与物质纳尺度的相互作用、光子的纳尺度操作等。纳米光子学研究的角度侧重于光的粒子性,研究的基本方法结合了经典的麦克斯韦电磁场理论和量子力学的薛定谔方程,涉及的材料可以是纳尺度的半导体、金属、有机和无机分子等。限于篇幅,本书主要关注半导体纳米晶体量子点的光学行为以及由此产生的一些具有独特特性的光电子器件的应用,少量涉及近年来发展迅速的等离子激元光子学、量子点太阳能电池等内容。对于近场光学、超快光信息处理和生物纳米光子学等则没有涉及,尽管它们同样熠熠生辉,令人神往。

本书在我们之前出版的《纳米光子学及器件》基础上编写而成,并根据最近几年来研究工作的进展情况以及该领域的发展趋势作了适当增删。在量子点发光机理方面,增加了荧光谱展宽、荧光寿命以及量子点的吸收与折射率色散关系的研究等;在量子点光电子器件方面,增加了最近实现的量子点通信光纤放大器和温度传感器;在量子点制备方面,增加了发展前景广阔的无毒硅量子点的制备及应用;在表面等离子激元光子学方面,增加了基本原理、单个等离子激元纳米粒子的光学特征、表面增强拉曼散射热点的超分辨成像等。此外,改写和删除一些略显陈旧的内容,保留必要的理论准备和基础知识,以便于阅读。

本书适合于光学/光学工程、物理、纳米材料、通信和电子信息等专业的读者阅读。本书部分章节曾用做硕士研究生的讲义,在光学/光学工程的必修课或选修课中使用。我们期望借此能引起读者的兴趣,引导读者顺利打开量子点纳米光子学的大门,跨过门槛,掌握要领,漫步其中。同时,期望本书能成为一本比较系统、循序渐进、内容独特的专门性书籍,给广大读者提供参考。

对先后参与本书原稿整理并做了部分实验的研究生赵志远、簿建凤、吴兹起、崔学伟、王国栋、吴昌斌和吴宜强等表示感谢。对仔细阅读了本书初稿、提出修改意见并欣然执笔作序的童利民教授表示感谢。近两年中由于专心撰稿而无法陪伴我的妻子张洪英女士,谨此奉献。

本书的部分研究内容得到了国家自然科学基金(60777023、61274124、61474100)的支持,特致感谢。

程成

2016年7月

于浙江工业大学理学院

目 录

序

前言

第 1 章 量子点概述	1
1.1 量子阱、量子线和量子点	1
1.2 量子效应	3
1.2.1 量子尺寸效应	3
1.2.2 表面效应	4
1.2.3 宏观量子隧道效应	5
1.2.4 库仑阻塞效应	5
1.3 量子点的类型和结构	5
1.3.1 量子点的类型	5
1.3.2 量子点的结构	8
1.4 量子点的应用	11
1.4.1 量子点光电子器件	11
1.4.2 量子点太阳能电池	13
1.4.3 量子点在生命科学中的应用	15
1.4.4 量子点研究的展望	16
参考文献	17
第 2 章 量子点纳米光子学基础	19
2.1 光子和电子	19
2.2 激子	21
2.3 传播和约束	22
2.3.1 自由空间中的传播	22
2.3.2 光子和电子的约束	23
2.4 隧道效应	26
2.5 周期势场下的约束:带隙	28
2.6 纳米级能量转移	33
2.6.1 高浓度掺杂时的能量转移	34
2.6.2 瞬逝波	34
2.6.3 荧光共振能量转移	35

参考文献	36
第3章 量子点的能级结构	37
3.1 量子电子态	37
3.1.1 势阱中的粒子	37
3.1.2 球对称势阱中的粒子	41
3.1.3 库仑势中的电子	45
3.1.4 周期势中的粒子	46
3.1.5 晶体中的电子	50
3.1.6 准粒子电子、空穴和激子	54
3.2 有效质量近似	58
3.2.1 弱约束情形	59
3.2.2 强约束情形	60
3.2.3 中等约束情形	63
3.3 表面极化效应	65
3.4 紧束缚近似	66
3.5 经验赝势法	67
参考文献	68
第4章 量子点的制备和表征	70
4.1 量子点制备	71
4.1.1 分子束外延生长	71
4.1.2 金属有机化学气相沉积法	73
4.1.3 脉冲激光沉积法	75
4.1.4 纳米化学法	76
4.1.5 高温熔融法	80
4.2 实验室量子点光纤制备	80
4.2.1 光纤纤芯本底材料的选择	81
4.2.2 量子点胶体的制备	81
4.2.3 空芯光纤灌装方法探索	82
4.2.4 量子点玻璃光纤(空气包层)的制备	85
4.3 量子点的表征	88
4.3.1 X射线	89
4.3.2 电子显微镜	90
4.3.3 扫描探针显微镜	92
4.3.4 激光粒度仪	93
4.3.5 吸收-辐射光谱	95

4.4 熔融法制备 PbSe 量子点玻璃	96
4.4.1 实验制备	96
4.4.2 结果与分析	97
4.4.3 熔融二次热处理优化制备 PbSe 量子点荧光玻璃	103
4.5 本体聚合法制备 PbSe/PMMA 量子点光纤材料	109
4.5.1 概述	109
4.5.2 制备	110
4.5.3 结果与分析	111
4.5.4 结论	115
4.6 脉冲激光沉积法制备锗纳米薄膜	116
4.6.1 实验	116
4.6.2 结果与分析	117
4.6.3 结论	123
参考文献	124
第5章 量子点光谱	126
5.1 量子点的发光	126
5.1.1 发光模式	126
5.1.2 俄歇复合	127
5.1.3 量子点光谱的频移	127
5.2 量子点的吸收、辐射和散射特性	129
5.2.1 吸收	129
5.2.2 辐射	130
5.2.3 散射	132
5.3 跃迁谱线展宽	134
5.3.1 均匀展宽	135
5.3.2 非均匀展宽	137
5.3.3 综合展宽	138
5.3.4 量子点的粒度分布对荧光辐射谱的影响	139
5.4 跃迁截面	147
5.4.1 截面的概念	147
5.4.2 爱因斯坦系数和 Ladenburg-Fuchtbauer 关系	149
5.4.3 辐射截面的 Mc Cumber 理论	151
5.4.4 截面的确定	154
5.4.5 能级寿命	161
5.5 室温下正己烷本底中 PbSe 量子点的荧光寿命	163

5.5.1 实验材料与表征	164
5.5.2 结果与分析	165
5.5.3 结论	171
5.6 CdSe/ZnS 量子点的吸收与折射率色散关系的确定	171
5.6.1 实验	171
5.6.2 结果与分析	173
5.6.3 结论	179
5.7 PbSe、PbS 和 CdSe、CdS 量子点的比较	179
参考文献	180
第 6 章 量子点的温度特性	183
6.1 量子点 PL 谱的温变特性理论	183
6.1.1 量子点 PL 峰值强度随温度的变化	183
6.1.2 量子点 PL 峰值波长随温度的变化	184
6.1.3 量子点 PL 谱的半高全宽随温度的变化	187
6.2 CdSe/ZnS 量子点的热稳定性研究	189
6.2.1 实验和结果	190
6.2.2 实验和理论的比较与讨论	192
6.2.3 小结	195
6.3 CdSe/ZnS 核/壳量子点薄膜温度传感器	196
6.3.1 光路结构	196
6.3.2 温度敏感元件制作	197
6.3.3 实验结果及分析	197
6.3.4 小结	202
参考文献	202
第 7 章 光纤中的光传输	204
7.1 均匀介质中的光传输	204
7.2 三能级系统	206
7.2.1 三能级模型	206
7.2.2 三能级速率方程	206
7.2.3 小信号增益	208
7.2.4 增益饱和	211
7.2.5 最佳光纤长度	212
7.3 重叠因子	212
7.4 二能级模型	215
7.4.1 二能级近似	215

7.4.2 二能级速率方程	216
7.5 放大的自发辐射	218
7.5.1 噪声功率和噪声带宽	218
7.5.2 噪声系数	219
7.5.3 噪声功率方程	220
7.6 包含放大自发辐射的建模	221
7.7 径向效应	222
7.7.1 速率方程	223
7.7.2 径向分布函数	224
7.8 三维情形	225
参考文献	226
第8章 量子点光纤和光纤放大器	227
8.1 UV 胶纤芯本底的 CdSe/ZnS 量子点光纤的传光特性	228
8.1.1 实验	228
8.1.2 UV 胶中 CdSe/ZnS 量子点的吸收谱和辐射谱	229
8.1.3 掺杂光纤对泵浦光的吸收	230
8.1.4 PL 峰值强度与掺杂光纤长度和浓度的关系	231
8.1.5 PL 峰值波长与掺杂光纤浓度和长度的关系	233
8.1.6 结论	234
8.2 量子点光纤荧光光谱的红移	234
8.2.1 纤芯基底为甲苯时的 PL 峰值波长的红移	234
8.2.2 不同纤芯本底的 PL 峰值波长的红移	236
8.2.3 结论	238
8.3 单掺杂 PbSe 量子点光纤放大器	238
8.3.1 基本工作原理	239
8.3.2 速率方程	240
8.3.3 结果与分析	243
8.3.4 结论和展望	246
8.4 多粒度掺杂 PbSe 量子点光纤放大器	247
8.4.1 引言	247
8.4.2 能级和叠加谱	247
8.4.3 结果与分析	249
8.4.4 结论	252
8.5 PbSe 量子点近红外宽带光纤放大器的实验实现	252
8.5.1 实验	253

8.5.2 结果与分析	254
8.5.3 结论	261
8.6 理想的量子点光纤放大器	261
8.7 结语与展望	264
参考文献	266
第9章 量子点光纤激光器	268
9.1 概述	268
9.2 几个关键问题	271
9.2.1 量子点种类的选择	271
9.2.2 量子点的光学增益和受激辐射阈值	272
9.2.3 泵浦光激励阈值	273
9.2.4 激射的稳定性	274
9.2.5 谐振腔	274
9.3 PbSe 量子点光纤激光器的实验实现	276
9.3.1 激光器的构成	276
9.3.2 实验过程	276
9.3.3 结果与分析	277
9.3.4 结论	284
9.4 环形腔 PbSe 量子点单模光纤激光的数值模拟	284
9.4.1 粒子数速率方程、光功率方程及循环条件	284
9.4.2 重叠因子	286
9.4.3 弯曲损耗	286
9.4.4 数值模拟	287
9.4.5 结论	291
9.5 结语与展望	292
参考文献	294
第10章 纳米光子学若干热点及进展	296
10.1 量子点太阳能电池	296
10.1.1 太阳能电池的基本工作原理	297
10.1.2 PIN 结构的量子点太阳能电池	300
10.1.3 量子点敏化太阳能电池	304
10.1.4 量子点多激子效应	309
10.1.5 几个关键问题	318
10.1.6 展望	320
10.2 硅量子点	320

10.2.1 硅量子点简介	320
10.2.2 硅量子点制备	322
10.2.3 硅量子点的生物应用	325
10.2.4 展望	327
10.3 表面等离子激元光子学	327
10.3.1 表面等离子激元的物理机制	327
10.3.2 局域表面等离子激元	329
10.3.3 传播的表面等离子激元	330
10.3.4 表面增强拉曼散射	333
10.3.5 表面等离子激元的应用及展望	334
10.4 单个等离子激元纳米粒子的光学特征	335
10.4.1 电磁理论模型: Mie 理论和 Gans 理论	336
10.4.2 单粒子散射法	338
10.4.3 单粒子消光方法	342
10.4.4 单粒子吸收方法	345
10.4.5 单粒子光谱与电子显微镜结合	348
10.4.6 等离子激元的谱线宽	351
10.4.7 小结	355
10.5 表面增强拉曼散射热点的超分辨成像	355
10.5.1 高分辨率成像的基本原理	356
10.5.2 超分辨 SERS 热点成像	358
10.5.3 衍射极限限制的 SERS 辐射的拟合: 超越高斯近似	360
10.5.4 光谱-空间分辨的热点	363
10.5.5 结论和展望	365
参考文献	366
附录 1 本书主要物理量符号对照表	373
附录 2 希腊字母符号对照表	377

第 1 章 量子点概述

纳米科学和技术是 21 世纪的科学技术。当前,各种纳米结构的研究和应用已经成为科学和技术发展的热点,纳米领域正在经历一个极为迅速的发展时期。一方面,电子集成目前已达到纳米级的加工水平,由于受到电子衍射极限等因素的制约,似乎无法进一步扩展。另一方面,半导体量子点具有类似于原子、分子的独特性质,使得人们可以通过控制量子点粒径的大小来获得不同波长的光子的吸收和辐射,从而为光子集成开辟了极为广阔的应用前景。近年来,量子点在生物荧光标记、太阳能电池、LED、激光器和光纤放大器等方面都有很多的研究和应用。

纳米结构一般指至少在一个维度上的尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$,这种结构可包括半导体量子阱、量子圈、量子线、量子点以及碳纳米管等。由于纳米结构种类繁多,性质各异,要想在一本书中囊括所有的内容是不现实的。本书主要讨论纳米晶体量子点(nanocrystal quantum dots)及其光学性质,主要是通过纳米化学法制备的纳米晶体量子点。在下面的各章中,在不引起概念模糊和不是特别提及的前提下,所指的纳米结构均为纳米晶体量子点。对于纳米管、量子阱和量子线等纳米材料及其光学性质等,读者可参考另外的书籍。

本章是本书的一个引述,向读者介绍关于纳米材料(量子点)的概貌。主要内容为量子阱、量子线和量子点的基本概念;量子效应,包括量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应和库仑阻塞效应;量子点的类型和结构;量子点的应用和研究发展等。

1.1 量子阱、量子线和量子点

半导体中,电子和空穴都可以用波的概念来进行描述,对应的波称为电子和空穴的德布罗意波,波长分别用 λ_e 和 λ_h 来表示。德布罗意波是描述粒子性质的一个重要参量。

对于三维体材料,电子和空穴在三个维度上都不受限制,电子的德布罗意(de Broglie)波长远小于材料的尺寸,因此,体材料中的电子能态为连续分布。当体材料在某一维上的尺寸受到限制,或者该维的尺度小到与电子和空穴的德布罗意波长相当时,三维退化为二维,称为量子阱。当二维尺寸进一步被限制成一维时,则称为量子线。如果维度继续减少,成为零维或准零维,电子和空穴的运动在三个方向上都受到限制,那么就称为量子点(quantum dots, QDs)。

大量的实验观测证明量子点光谱具有分立的特性,其吸收峰相对于辐射峰存在蓝移。量子点的分立光谱的特性,本质上来自介质中的电子的波粒二象性。

电子的德布罗意波特性取决于其费米(Fermi)波长,即 $\lambda_F = 2\pi/k_F$ 。对于二维情形,费米波矢 $k_F = \sqrt{2\pi n_s} \hat{k}$ (n_s 是电子面密度)。对于一般的块材料,其尺寸远大于电子德布罗意波长,电子能级或者能态密度是连续的,因此没有量子约束效应。如果将某一维度的尺度缩小到一个电子德布罗意波长,即为量子阱,此时电子只能在另外两个维度所构成的二维空间中运动,电子的态密度成为量子化的“阶梯”形。如果进一步将两个维度减小到一个维度,则电子只能在一维方向上运动,电子的能态密度被进一步量子化,成为尖顶“脉冲”形,即为量子线。当第三个维度的尺寸也缩小到一个电子德布罗意波长以下时,电子只能在“零维”方向上运动,成了“准零维”的量子点,电子的能态密度成为分立状,如图 1.1.1 所示。当维度为 1,2,3 时,态密度为 $\rho(E) \propto E^{\frac{d}{2}-1}$ 。对于一个准零维系统,电子能态密度可用 δ 函数表示。在相干波长与激子玻尔(Bohr)半径可比较的强限制区域,会形成激子并有激子吸收带。随着粒径的减小,激子带的吸收增强,激子的低能量向高能方向移动,即吸收带产生了蓝移。

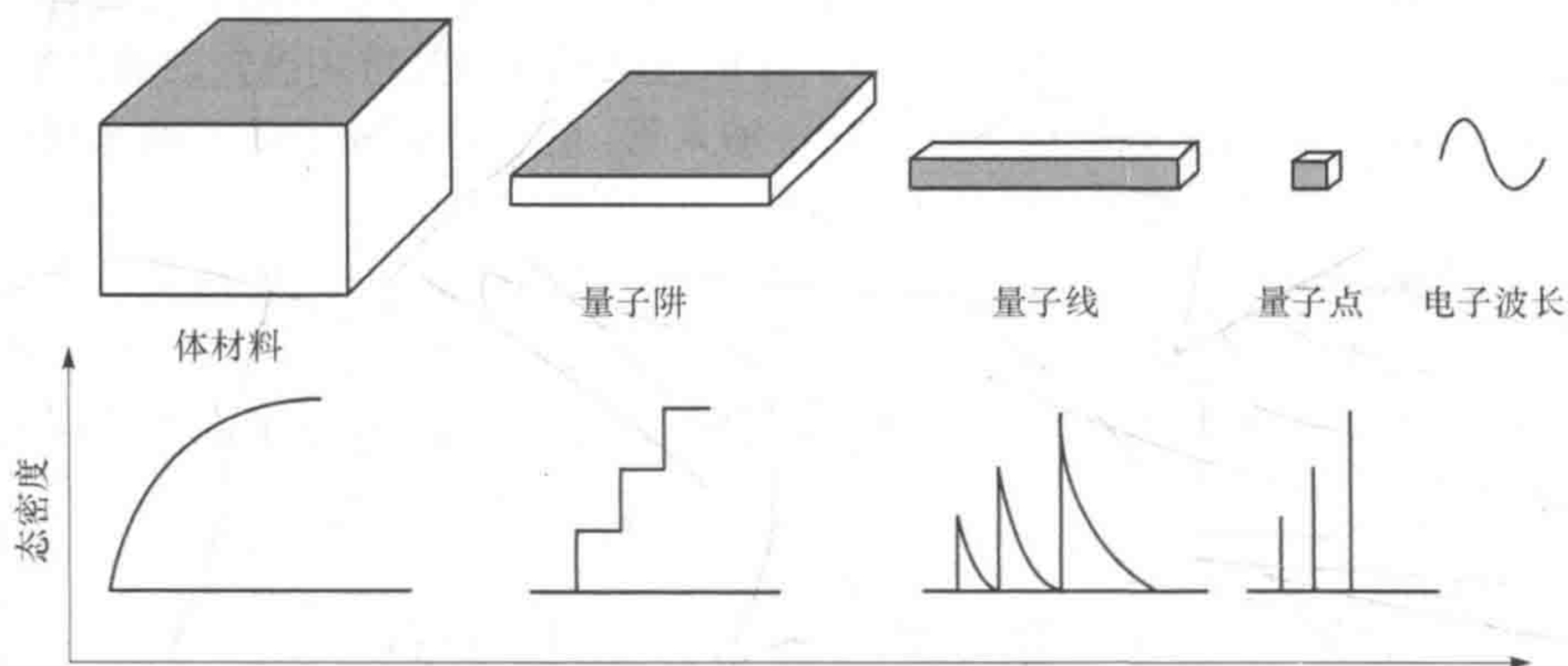


图 1.1.1 各个维度的电子能态密度

在纳米结构中,低浓度的准粒子可以认为是类似于三维晶体的理想气体。电子和空穴的能态密度的一般形式为

$$\rho(E) \propto E^{\frac{d}{2}-1} \quad (d=1,2,3) \quad (1.1.1)$$

式中, d 是维数; E 为能量,电子的能量从导带底部标定,空穴的能量从价带的顶部标定。

在三维系统中, $\rho(E)$ 是能量的平方根的函数。当 $d=2$ 和 $d=1$ 时,由于量子限制效应,出现许多离散的子带,每一个子带都满足式(1.1.1)。例如,一个二维结构量子阱,其量子化能量为

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h} L^2} n^2 \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.1.2)$$

式中, $m_{e,h}$ 为电子、空穴的质量; $\hbar$ 是普朗克常量; L 为沿约束方向的大小; 色散关系表示为

$$E(k) = E_n + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_{e,h}} \quad (1.1.3)$$

在 x, y 轴方向上的运动不受限制, 而沿着约束方向 z 轴的运动受到限制。当 $d=0$ 时, 则为零维结构, 即准粒子的量子点。

半导体量子点的大小通常为 $1\sim 10\text{nm}$, 但实际上并没有一个十分明确的尺寸标识范围, 它的尺寸由材料中的电子费米波长决定。一般情况下, 电子费米波长在半导体内比在金属内大得多, 例如, 在半导体材料砷化镓(GaAs)中, 其费米波长约为 40nm , 在铝金属中却只有 0.36nm 。

量子点通常均匀分散于光学透明材料中, 如玻璃和聚合物薄膜等; 或者分散在有机溶剂中, 如甲苯、正己烷等。一个量子点可以包含几百到数万个原子, 量子点内部具有超晶格结构。量子点的外部大多呈球形, 也有的呈棒状、四面体、六面柱体、盘形等, 具体形状与量子点的合成过程及其化学成分有关。

量子点作为一种准零维多原子系统, 又称为“人造原子”。由于量子点中的电子和空穴在三个维度上都被约束, 会引起一系列特殊的量子效应, 如能级离散化、表面效应、量子尺寸效应(约束效应)、宏观量子隧道效应、量子干涉效应、库仑阻塞效应、光学吸收峰的蓝移、光学非线性增强的量子效应等, 派生出与宏观和微观体系很不相同的低维物理特性, 展现出许多奇特的物理化学性质, 其电学性能和光学性能也发生显著变化。

量子点的材料种类繁多, 其尺寸可以通过制备过程加以控制, 这为量子点的广泛应用提供了极大的空间。从 20 世纪 80 年代到现在, 人们发现了许多关于量子点的有趣的物理现象, 如光谱分立、奇异的载流子动力学性质等, 吸引了越来越多的关注, 使得量子点在生命科学、医药、非线性光学、磁介质、单电子器件、存储器以及各种光电器件等方面有着极为广阔的应用前景。

需要指出, 由量子点的纳米尺寸而导致的奇特的物理性质, 至今仍无法很好地加以解释。可用来完整描述量子点能级结构和性质的普适理论仍然不够完善, 实验制备以及应用研究也有相当大的待开拓空间。

1.2 量子效应

1.2.1 量子尺寸效应

量子尺寸效应指由量子尺寸引起的量子约束效应。当量子点的尺寸小到可与

电子的德布罗意波长、相干波长及激子玻尔半径相比时,电子受限在纳米空间,电子输运受到限制,电子平均自由程很短,电子的局限性和相干性增强,极易形成激子,产生激子吸收带。随着粒径的进一步减小,激子带的吸收系数增加,出现激子强吸收。由于量子约束效应,激子的最低能量向高能方向移动(蓝移),其光谱是由带间跃迁的一系列线谱组成的。载流子运动受到小空间的限制,费米能级^①附近的电子能级由准连续变为分立,即能量发生量子化。量子尺寸效应导致其吸收谱从连续分布,变为具有峰值结构的离散谱带。相邻电子能级间距和粒子直径之间的关系可表示为^[1]

$$\Delta E = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \quad (1.2.1)$$

式中, N 为一个粒子中的导带电子数; E_F 为费米能级能量。

对于块体材料, N 很大,能级间距 ΔE 趋近于零;对于量子点,它的粒子数较少, N 较小,因此, ΔE 值不为零。当量子点的能级间距大于热能、磁能、光子能量时,量子尺寸效应就会比较明显,从而使得量子点的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观块体材料的特性有显著的区别,例如,量子点的磁化率、比热容、介电系数和光谱线的位移都会发生变化。

1.2.2 表面效应

量子点的粒径很小,大部分原子位于量子点的表面,量子点的比表面积(面积与半径之比)随粒径减小而增大。由于比表面积很大,表面原子的配位^②不足、不饱和键和悬键增多,这些表面原子具有很高的活性和表面能,很不稳定,容易与其他原子结合或反应。表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输运和结构的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。表面缺陷导致陷阱电子或空穴,它们反过来会影响量子点的发光性质、引起非线性光学效应。金属体材料通过光反射而呈现出各种特征颜色,表面效应和尺寸效应使纳米金属颗粒对光的反射明显下降,通常低于 1%,因此纳米金属颗粒一般呈深色,粒径越小,颜色越深,即纳米颗粒的光吸收能力越强,呈现出宽带强吸收谱现象。

此外,在热力学性质方面,由表面效应导致的最直观现象就是随着纳米微粒尺

①费米能级:在金属或费米子系统中,电子按泡利(Pauli)不相容原理,从低能级到高能级逐个填充系统的各个能级。当温度为 0K 时,电子能够填充到的最高能级就是费米能级 E_F 。当温度 $T > 0$ 时,电子可以激发到比 E_F 更高的能级上去,这时,布居费米能级的概率是 1/2。在半导体物理和电子学领域中,费米能是电子或空穴的化学势。

②配位:如果化学亲和力在空间各方向相同,中心原子或离子(通常是金属)均等地被其他分子或离子包围并作用,这种现象称为配位。