

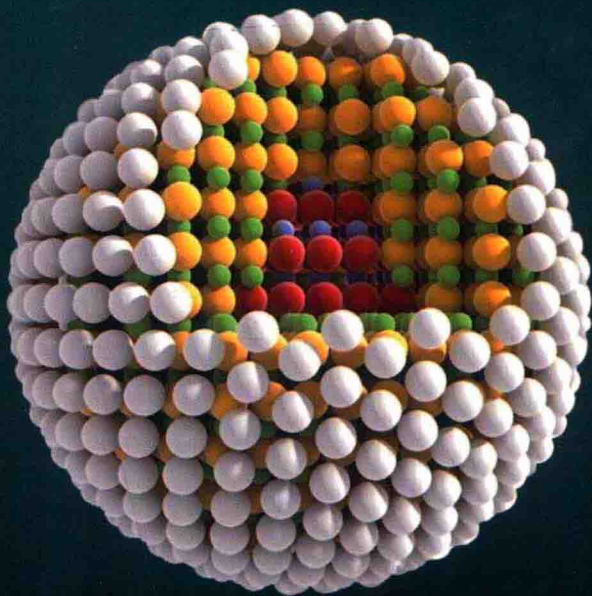
低维材料与器件丛书

成会明 总主编

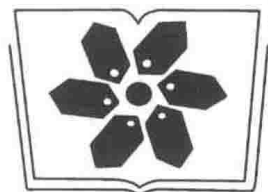
QUANTUM DOTS:
Synthesis and Applications

量子点的 合成与应用

康振辉 刘阳 毛宝东 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

低维材料与器件丛书

成会明 总主编

量子点的合成与应用

康振辉 刘 阳 毛宝东 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为“低维材料与器件丛书”之一。全书主要介绍量子点类材料的概念、合成、主要性质及其应用,除了针对经典半导体材料类的量子点进行介绍外,还对近年来发展的非经典半导体类量子点进行了介绍。在量子点的应用方面,不仅介绍了经典的发光,生物成像、检测、太阳能器件、光电器件等应用,而且针对近年来开展的量子点材料的催化特性进行了详细的介绍。此外,在内容上本书在新型量子点材料的研究进展,新型量子点材料的合成、性质及应用方面进行了比较详尽的讨论。对最近研究成果的举例讨论,是本书的一大特色。

本书力求做到该领域的最新进展与经典概念的融会贯通,应该说是国内同类书籍的有益补充,适于从事低维材料科学研究,特别是对量子点感兴趣的科研人员、各大院校相关专业师生及企事业单位专业技术人员参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

量子点的合成与应用/康振辉,刘阳,毛宝东著.

—北京:科学出版社,2018.6

(低维材料与器件丛书/成会明总主编)

ISBN 978-7-03-057300-1

I. ①量… II. ①康…②刘…③毛… III. ①量子-半导体材料-研究
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 083420 号

责任编辑:翁靖一/责任校对:樊雅琼

责任印制:肖 兴/封面设计:耕者

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张:17

字数:322 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

中国科学院院长白春礼院士题

论低能并筑器件
致广大而尽精微

白春礼

戊戌暮月

低维材料与器件丛书

编委会

总主编：成会明

常务副总主编：俞书宏

副总主编：李玉良 谢 毅 康飞宇 谢素原 张 跃

编委(按姓氏汉语拼音排序)：

胡文平	康振辉	李勇军	廖庆亮	刘碧录	刘 畅
刘 岗	刘天西	刘 庄	马仁敏	潘安练	彭海琳
任文才	沈 洋	孙东明	汤代明	王荣明	伍 晖
杨 柏	杨全红	杨上峰	杨 震	张 锦	张 立
张 强	张莹莹	张跃钢	张 忠	朱嘉琦	邹小龙

总 序

人类社会的发展水平，多以材料作为主要标志。在我国近年来颁发的《国家创新驱动发展战略纲要》、《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》、《“十三五”国家科技创新规划》和《中国制造2025》中，材料都是重点发展的领域之一。

随着科学技术的不断进步和发展，人们对信息、显示和传感等各类器件的要求越来越高，包括高性能化、小型化、多功能、智能化、节能环保，甚至自驱动、柔性可穿戴、健康全时监/检测等。这些要求对材料和器件提出了巨大的挑战，各种新材料、新器件应运而生。特别是自20世纪80年代以来，科学家们发现和制备出一系列低维材料(如零维的量子点、一维的纳米管和纳米线、二维的石墨烯和石墨炔等新材料)，它们具有独特的结构和优异的性质，有望满足未来社会对材料和器件多功能化的要求，因而相关基础研究和应用技术的发展受到了全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视。其中富勒烯和石墨烯这两种低维碳材料还分别获得了1996年诺贝尔化学奖和2010年诺贝尔物理学奖。由此可见，在新材料中，低维材料占据了非常重要的地位，是当前材料科学的研究前沿，也是材料科学、软物质科学、物理、化学、工程等领域的重要交叉，其覆盖面广，包含了很多基础科学问题和关键技术问题，尤其在结构上的多样性、加工上的多尺度性、应用上的广泛性等使该领域具有很强的生命力，其研究和应用前景极为广阔。

我国是富勒烯、量子点、碳纳米管、石墨烯、纳米线、二维原子晶体等低维材料研究、生产和应用开发的大国，科研工作者众多，每年在这些领域发表的学术论文和授权专利的数量已经位居世界第一，相关器件应用的研究与开发也方兴未艾。在这种大背景和环境下，及时总结并编撰出版一套高水平、全面、系统地反映低维材料与器件这一国际学科前沿领域的基础科学原理、最新研究进展及未来发展和应用趋势的系列学术著作，对于形成新的完整知识体系，推动我国低维材料与器件的发展，实现优秀科技成果的传承与传播，推动其在新能源、信息、光电、生命健康、环保、航空航天等战略新兴领域的应用开发具有划时代的意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的三十多位优秀科学家积极撰写“低维材料与器件丛书”，内容涵盖了量子点、纳米管、纳米线、石墨烯、石墨炔、二维原子晶体、拓扑绝缘体等低维材料的结构、物性及其制备方法，并全面探讨了低维材料在信息、光电、传感、生物医用、健康、新能源、环

环境保护等领域的应用，具有学术水平高、系统性强、涵盖面广、时效性高和引领性强等特点。本套丛书的特点鲜明，不仅全面、系统地总结和归纳了国内外在低维材料与器件领域的优秀科研成果，展示了该领域研究的主流和发展趋势，而且反映了编著者在各自研究领域多年形成的大量原始创新研究成果，将有利于提升我国在这一前沿领域的学术水平和国际地位、创造战略新兴产业，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供学科基础。同时，这套丛书的成功出版将使更多的年轻研究人员和研究生获取更为系统、更前沿的知识，有利于低维材料与器件领域青年人才的培养。

历经一年半的时间，这套“低维材料与器件丛书”即将问世。在此，我衷心感谢李玉良院士、谢毅院士、俞书宏教授、谢素原教授、张跃教授、康飞宇教授、张锦教授等诸位专家学者积极热心的参与，正是在大家认真负责、无私奉献、齐心协力下才顺利完成了丛书各分册的撰写工作。最后，也要感谢科学出版社各级领导和编辑，特别是翁靖一编辑，为这套丛书的策划和出版所做出的一切努力。

材料科学创造了众多奇迹，并仍然在创造奇迹。相比于常见的基础材料，低维材料是高新技术产业和先进制造业的基础。我衷心地希望更多的科学家、工程师、企业家、研究生投身于低维材料与器件的研究、开发及应用行列，共同推动人类科技文明的进步！



成会明

中国科学院院士，发展中国家科学院院士

清华大学，清华-伯克利深圳学院，低维材料与器件实验室主任

中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心先进炭材料研究部主任

Energy Storage Materials 主编

SCIENCE CHINA Materials 副主编

前 言

作为低维材料中零维材料的典型代表,量子点是20世纪80~90年代较为明确提出来的一个概念,其中载流子运动在三维空间都受到了限制,连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构,展现出许多不同于宏观体相材料的物理化学性质。纳米科学技术发展中的多个里程碑式工作也来自于量子点相关研究,如量子限域效应的发现、尺寸可控合成、生物和器件应用等,对于纳米领域基本概念和规律的建立起到了至关重要的作用。目前,基于量子点的多种物理效应(例如,量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应等),量子点在太阳能转换、发光和显示器件、光电探测、催化、分子和细胞标记以及超灵敏检测等领域有许多独特的优势。甚至部分量子点产品已开始推向市场,如量子点电视。

经过30多年的发展,量子点从最开始的单一结构发展到现在的不同组分、不同结构等复杂体系量子点,其中起到关键作用的还是化学合成方法的不断发展优化以及对量子点生长机理的深入理解,针对其器件和生物应用的相关动力学机理和化学设计研究也日益深入和清晰。除了传统的镉基II-VI和铅基IV-VI族量子点外,环境友好的III-V、I-III-VI和IV族半导体量子点逐渐引起人们的注意。类似地,碳以及其他二维材料量子点也被大量研究。而其中的新奇性质和机理、合成化学等都不同于传统半导体量子点,对于本领域的发展也提出了新的挑战。

作者过去十余年来一直从事量子点材料制备、光谱和应用研究,有幸与诸多同仁一起经历着纳米科技的高速发展期。本书试图较全面地梳理和总结量子点领域的最新研究成果,特别关注近几十年来发展起来的经典理论、生长机理、器件应用中的光谱理解和化学设计等。突出基本概念和发展脉络、强调机理研究和化学原理、关注新兴领域的进展和挑战,是本书的一个主要特点。本书力求做到该领域的最新进展与经典概念的融会贯通,较多地介绍了合成和应用中相关的化学原理,应该说是国内外同类书籍的有益补充。

本书按照量子点材料制备、基础光电性质、器件和生物应用的次序展开,试图对量子点材料基础科学问题和关键技术问题进行全面覆盖。其中第1章为量子点的简介,包括量子点相关基本概念、历史沿革、发展现状和应用等;第2章介绍了量子点的制备,包括量子点生长的物理化学原理、常见合成技术、合成过程的化学机理研究等;第3章介绍了量子点的结构调控,包括量子点的表面、量子

点的掺杂及合金化、量子点复合结构,除量子点材料的结构和设计原理外,进一步介绍了相关的调控策略和化学原理;第4章介绍了量子点的自组装,总结了量子点自组装的相关原理、表征、结构缺陷,以及量子点超晶格结构独特的光、电等特性和应用;第5章介绍了量子点的光学性质,包括量子点电子结构、基本光学性质和超快光谱学研究等;第6章介绍了量子点的电学和电化学性质,包括基本的电学和电化学性质,也对量子点的光谱电化学和电化学发光的原理和性质做了简要介绍;第7章介绍了量子点器件,包括量子点光伏器件、场效应晶体管、光电探测器件、发光和显示器件以及量子点激光等其他新兴器件;第8章介绍了量子点的催化性质,主要围绕半导体量子点的催化特性、复合催化剂设计中的独特优势、超快光谱动力学展开,也对新兴的碳量子点在催化剂设计中的“多面手”应用做了简介;第9章介绍了量子点的生物学应用,包括超分辨显微成像与单粒子追踪、体外成像、组织成像、体内成像、生物与环境安全性等;第10章介绍了量子点的检测应用,包括荧光传感器和电化学传感器,也简要涉及了新兴的碳、硅量子点检测;第11章尝试给出本领域的现状、挑战和展望。

本书由苏州大学康振辉、刘阳教授和江苏大学毛宝东研究员编著。还特别感谢刘艳红助理研究员以及在读研究生在本书编著过程中所做的大量的图片处理、文献查找和文字校对等工作!

本书基本素材主要取自国内外量子点材料和器件研究的论文和专著,在撰写过程中得到了许多国内同行的鼓励 and 大力支持,尤其是成会明院士及“低维材料与器件丛书”编委会专家为本书提出的诸多宝贵的意见和建议,在此衷心表示感谢!最后,还要感谢科学出版社相关领导和编辑对本书出版的支持和帮助!

本书适于从事低维纳米材料科学研究,如纳米材料化学、纳米光电器件、纳米催化以及其他相关领域,特别是对量子点感兴趣的科研人员、各大学校相关专业师生及企事业专业技术人员等阅读,也适合作为化学、材料、能源等相关专业研究生和本科生的教材。

需要特别指出的是,量子点材料和应用涉及的体系和知识非常广泛,本书由于篇幅所限,尝试更多地从基础化学原理来阐述一些共性问题,仅仅选择了低维量子点体系中一些常见的经典体系进行了总结和讨论,部分最新的量子点体系和应用成果可能覆盖不全,包括作者在碳点方面的工作仅做了一些初步介绍。此外,限于作者水平和精力,书中难免存在不足和疏漏,恳请广大读者和同行专家批评指正。

康振辉 刘阳 毛宝东

2018年3月

目 录

总序

前言

第1章 量子点简介	1
1.1 历史沿革	1
1.2 量子点的定义与分类	2
1.3 量子点的结构与性质	3
1.4 新型量子点简介	4
参考文献	5
第2章 量子点的制备	7
2.1 量子点的制备方法简介	7
2.2 量子点合成的物理化学原理	8
2.2.1 成核和生长模型	8
2.2.2 晶核的表征	9
2.2.3 配体的作用	10
2.2.4 表面态	10
2.2.5 量子点的纯化	11
2.3 量子点的合成技术	12
2.3.1 经典热注入法示例	12
2.3.2 II-VI族量子点	14
2.3.3 III-V族半导体量子点	20
2.3.4 IV族元素及新型二维材料量子点	21
2.4 量子点合成的化学机理	22
2.4.1 前驱体的制备	22
2.4.2 络合过渡态	23
2.4.3 金属的还原	24
2.4.4 前驱体活性	25
2.4.5 膦、胺配体	25

参考文献	26
第3章 量子点的结构调控	35
3.1 量子点的表面	35
3.1.1 量子点表面及表征	35
3.1.2 晶核-配体界面的结构	37
3.1.3 配体交换反应	38
3.1.4 表面配体与量子点电子结构	40
3.1.5 表面配体设计	43
3.2 量子点的掺杂及合金化	46
3.2.1 量子点的掺杂	46
3.2.2 量子点的合金化	48
3.3 量子点异质结构	49
3.3.1 I型异质结	50
3.3.2 II型异质结	51
3.3.3 准II型异质结	51
3.3.4 核/壳界面: 应力与合金化	51
参考文献	52
第4章 量子点的组装	58
4.1 量子点超晶格结构的合成与表征	58
4.1.1 组装方法简介	58
4.1.2 超晶格的表征	63
4.1.3 组装体中量子点间相互作用	65
4.1.4 硬、软颗粒: 量子点组装的两个极端模型	67
4.2 不同形状纳米晶的自组装	68
4.2.1 准球形量子点	69
4.2.2 棒状和盘状纳米晶	69
4.2.3 片状纳米晶	71
4.2.4 多面体量子点	71
4.2.5 支化结构和多组分异质结纳米晶	73
4.2.6 不同类型球形量子点混合物	74
4.3 量子点超晶格的缺陷	76
4.4 量子点表面化学过程驱动自组装	79
4.4.1 初始烃链配体的部分脱附	79
4.4.2 聚合物表面配体	80

4.4.3 带电的表面配体	82
4.4.4 基于 DNA 的表面配体	83
4.4.5 分子开关型表面配体	85
4.5 环境在导引量子点自组装中的作用	86
4.5.1 在平整表面的自组装	86
4.5.2 弯曲表面辅助的自组装	86
4.5.3 结构导向介质中的自组装	88
参考文献	90
第 5 章 量子点的光学性质	100
5.1 量子点的电子结构简介	100
5.2 量子点的基本光学性质	101
5.2.1 吸收光谱	102
5.2.2 光致发光光谱	104
5.2.3 量子点自身尺寸和表面的影响	106
5.2.4 掺杂与合金化量子点	107
5.2.5 复合结构半导体量子点	110
5.2.6 重掺杂半导体量子点的等离子体共振	115
5.3 量子点的超快光谱动力学	117
5.3.1 激子动力学	118
5.3.2 非线性激子动力学	120
5.3.3 量子点异质结激子动力学	121
参考文献	123
第 6 章 量子点的电学与电化学性质	131
6.1 量子点的电学性质简介	131
6.1.1 光诱导电子转移	131
6.1.2 量子点膜中的电荷传输	133
6.2 量子点的电化学性质	136
6.2.1 量子点研究的电化学技术	138
6.2.2 量子点的电化学伏安特性	139
6.2.3 量子点的光谱电化学测量	142
6.2.4 量子点的电化学发光	144
参考文献	152
第 7 章 量子点器件	160
7.1 量子点器件简介	160

7.2 量子点光伏器件	163
7.2.1 量子点敏化太阳能电池	164
7.2.2 量子点薄膜太阳能电池	167
7.2.3 量子点太阳能电池的光学工程	169
7.2.4 多结量子点太阳能电池与热载流子效应	170
7.3 量子点场效应晶体管	171
7.4 量子点光电探测器件	173
7.4.1 光电导型探测器	173
7.4.2 光电二极管型探测器	175
7.5 量子点电致发光器件	176
7.5.1 量子点电致发光器件简介	176
7.5.2 器件性能限制因素的光谱理解	181
7.6 其他量子点光学器件	184
参考文献	185
第8章 量子点的催化性质	195
8.1 量子点异质结光催化剂	195
8.2 量子点光催化剂的超快光谱动力学	198
8.3 量子点/助催化剂界面优化	200
8.4 金属等离子体效应的利用	201
8.5 碳量子点的催化特性	203
参考文献	206
第9章 量子点的生物成像应用	213
9.1 超分辨显微成像与单粒子追踪	214
9.2 体外成像	216
9.3 组织成像	217
9.4 体内成像	219
9.5 生物与环境安全性	223
9.5.1 体外研究	224
9.5.2 体内研究	225
参考文献	226
第10章 量子点的传感检测应用	234
10.1 量子点荧光传感器	234
10.1.1 量子点表面偶联	234
10.1.2 荧光探针检测机理	236

10.1.3 荧光传感器研究进展	257
10.2 量子点电化学传感器	239
10.2.1 电化学发光传感器	239
10.2.2 电化学免疫传感器	241
10.3 碳、硅量子点检测简介	242
参考文献	243
第 11 章 挑战和展望	248
关键词索引	251



1.1 历史沿革

在针对量子点 (quantum dot, QD) 的讨论开始之前, 我们尝试给出一些简要的介绍。简单来讲, 量子点是把导带电子、价带空穴及激子 (电子-空穴对) 在三个空间维度上束缚住的半导体纳米结构 (关于导带、价带、激子等基本概念, 读者可以在本系列丛书中的其他分册查看更为详尽的介绍)。在量子点中, 载流子运动在三维空间都受到了限制, 因此有时量子点也被称为“人造原子”、“超晶格”、“超原子”或“量子点原子”^[1,2], 它是 20 世纪 80~90 年代较为明确提出来的一个概念。

现代量子点技术可以追溯到 20 世纪 70 年代, 是为了解决全球能源危机而发展起来的。初期研究始于 20 世纪 80 年代早期两个实验室的科学家: 美国贝尔实验室的 Louis Brus 和苏联 Yoffe 研究所的 Alexander Efros。Brus 与同事发现不同大小的 CdS 颗粒可产生不同的颜色, 并据此提出了“量子限域效应”理论^[3], 随后有关 CdS 胶体量子点发光特性及机理的研究逐渐在国际上成为热门课题。这个工作对了解量子限域效应很有帮助, 不仅解释了量子点大小和颜色之间的相互关系, 同时也为量子点的应用铺平了道路。

量子点的粒径一般为 1~10 nm, 由于电子和空穴被量子限域, 连续的能带结构变为具有分子特性的分立能级结构, 受激后可以发射荧光。经过 30 多年的发展, 从最开始的单一结构发展到现在的不同组分、不同结构等复杂体系量子点^[4], 其中起到关键作用的还是化学合成方法的不断发展优化及对量子点生长机理的深入理解^[5-9], 因此到目前为止, 在该领域还是化学家和材料学家起主导作用。自从 1993 年有机热注入法发展以来^[5], 随着量子点制备技术的不断提高和成熟, 量子点已越来越可能应用于生物学和电子器件研究^[10-13]。1998 年, Alivisatos 和 Nie 两个研究小组分别在 *Science* 上发表有关量子点作为生物探针的论文^[14,15], 首次将量子点作为荧光标记物, 并应用于活细胞体系。他们解决了如何将量子点溶于水

溶液及量子点如何通过表面活性基团与生物大分子偶联的问题,由此掀起了量子点生物学应用的研究热潮。基于量子点的多种物理效应(如量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应等),量子点在太阳能转换、发光和显示器件、光电探测、催化、分子和细胞标记及超灵敏检测等领域有许多潜在的应用^[16-19]。科学家还预期量子点在纳米电子学上有极大的应用潜力,甚至部分量子点产品已开始推向市场,如量子点电视等^[20]。

考虑到量子点和广义上纳米晶研究的相关性,我们希望讨论的视角不再局限于狭义的量子点本身,力图扩展到相应的更广泛的胶体纳米晶领域。因此,在本书中,将从更为宽泛的视角来回溯量子点领域的研究历史与进展。

1.2 量子点的定义与分类

量子点是准零维的纳米材料,也是一类由少量原子组成的半导体纳米粒子,其粒径小于或接近相应半导体材料的激子玻尔半径^[3,21]。量子点的三个维度尺寸均在纳米量级,其内部电子在各方向上的运动都受到局限,量子限域效应显著。由于电子和空穴的运动被限制,连续的能带结构变为具有分子特性的分立能级结构,带隙随尺寸的减小而增大,受激后可以发射荧光^[22,23]。

量子点一般为球形或类球形,通常由II-VI族、IV-VI族或III-V族半导体制成。常见的量子点材料主要包括硫化镉(CdS)、硒化镉(CdSe)、碲化镉(CdTe)、硫化锌(ZnS)等II-VI族半导体量子点,硫化铅(PbS)、硒化铅(PbSe)等IV-VI族半导体量子点,以及磷化铟(InP)、砷化铟(InAs)等III-V族半导体量子点。近年来,不含镉或铅等重金属元素的半导体量子点吸引了越来越多的研究投入,如I-III-V族和III-V族量子点^[9]。最近关于IV族(碳、硅)量子点和铅卤钙钛矿(perovskite)量子点的研究也是一大热点^[24]。量子点是在纳米尺度上的原子和分子的集合体,既可由一种半导体材料组成,如上述II-VI族、IV-VI族或III-V族化合物半导体,也可以由两种或两种以上的半导体材料组成核壳或异质结量子点^[10]。

量子点按几何形状,可分为球形量子点、四面体量子点、柱形量子点、立方体量子点、盘形量子点等类型^[4];按材料组成,量子点又可分为元素半导体量子点、化合物半导体量子点和异质结量子点;其中异质结量子点按其电子与空穴的量子封闭作用,可分为I型量子点和II型量子点。此外,原子及分子团簇、超微粒子、小尺寸的碳纳米粒子和多孔硅等从性质考虑也可以归属于量子点结构范畴^[25]。

1.3 量子点的结构与性质

量子点可以被认为是小分子和大晶体之间的桥梁,显示出类似于孤立原子和分子的离散电子跃迁态,也具有结晶材料的性能^[3,21,26,27]。量子点作为微小的半导体晶体,往往表现出尺寸依赖的电子性能,展现出许多不同于宏观体相材料的物理化学性质。调整量子点尺寸是调整带隙能量的主要方法,量子点性质的尺寸依赖特性主要是由纳米晶的内部结构决定的。随着晶体变小,表面上的原子数目增加,表面上的原子不完全结合在晶体晶格内,因此会破坏结晶周期性并留下一个或多个“悬空轨道”。如果这些表面能态在半导体带隙内,它们可以在表面形成载流子捕获中心,从而增加非辐射衰减概率。量子点的熔点随着尺寸减小而降低,不同晶相之间的表面能差异也被用于解释高比表面积的量子点中应力诱导的相变性质的改变。量子点独特的性质源于它自身的量子效应,当颗粒尺寸进入纳米量级时,将引起量子限域效应、宏观量子隧穿效应和表面效应等,从而派生出纳米体系所具有的与宏观和微观体系不同的特性^[1,2]。下面简要介绍量子点的这些独特“效应”。

(1) 量子限域效应。量子限域效应是指当粒子尺寸下降到某一数值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级及带隙变宽的现象。通过控制量子点的形状、结构和尺寸,就可以方便地调节其带隙宽度、激子束缚能的大小及激子的能量蓝移等。随着量子点尺寸的逐渐减小,量子点的吸收和发射光谱出现蓝移现象,尺寸越小,光谱蓝移现象也越显著。量子限域效应最重要的结果是半导体量子点带隙的尺寸依赖性,通过限制半导体的激子,带隙可以根据维度和尺寸调节到精确的能量。形貌上各向异性的半导体纳米晶在各个方向上具有不同的量子限域效应,可将带隙变化分别在三维(量子点)、二维(纳米片)或一维(纳米棒)进行限制。

(2) 表面效应。表面效应是指随着量子点粒径的减小,大部分原子位于量子点的表面,量子点的比表面积随粒径减小而增大。纳米颗粒大的比表面积、表面原子数增多,导致表面原子的配位不足、不饱和键及悬键增多,使这些表面原子具有高的活性,不稳定,很容易与其他原子或分子结合。表面原子的活性变化不但引起纳米粒子表面原子构型的变化,同时也导致表面电子自旋构象和电子能谱的变化。表面缺陷导致电子或空穴的捕获态,它们反过来会影响量子点的吸收和发光性质,引起非线性光学效应。

(3) 介电限域效应。介电限域效应是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象,主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时,就产生了折射率边界,导致微粒表面和内部的