

第3章

量子点芯片

量子点是一类尺寸小于或接近材料激子玻尔半径的纳米材料。量子点具有高比表面积、尺寸限域效应和量子化的电子轨道等特性,因而在量子点荧光、催化、探测和量子光源等领域具有广阔的应用前景,已制备出不少较为成熟的器件,其中又以量子点电致发光和光电探测器的应用研究最为广泛。本章围绕“量子点芯片”这一概念,系统阐述量子点的基本物理原理、化学合成与芯片集成工艺,并深入剖析其在显示、照明、激光、光电探测、生物成像与传感以及量子信息技术等领域的应用现状与发展趋势。

3.1 量子点的发现与发展历史

3.1.1 量子点的发现与理论奠基

量子点的科学起源可追溯至 20 世纪 70 年代初,这一时期物理学界对电子在纳米尺度受限体系中能级结构的转变产生了浓厚的研究兴趣。1976 年,苏联物理学家 Alexei Ekimov 在玻璃基质中制备出 CuCl 纳米晶体,并首次在实验中观察到其吸收光谱随颗粒尺寸减小而发生蓝移的现象,这为量子限域效应提供了最早的实验证据^[1]。他发现,当半导体颗粒尺寸减小至纳米量级时,其电子能带发生量化分裂,光谱行为显著区别于体相材料,这标志着量子点这一概念的初步形成。几乎在同一时期,美国贝尔实验室的科学家 Louis Brus 对胶体溶液中的 CdS 纳米颗粒进行了系统研究,他于 1983 年在可溶液分散体系中观测到类似的光谱尺寸依赖性^[2],并在 1986 年发表的论文中正式提出“量子点”这一术语,从理论上阐述了纳

米颗粒的粒径、带隙能以及其光吸收与发射特性之间的内在调控关系,为这一领域奠定了重要的理论基础^[3]。

量子限域效应是半导体纳米晶(即量子点)区别于其宏观体相材料的根本物理机制。如图 3.1 所示,当半导体材料的物理尺寸在三维空间均被限制在其激子玻尔半径的量级时,载流子(电子与空穴)的运动受到强烈的空间约束,导致其能带结构从连续的能带转变为一系列分立的能级。这种根本性的电子结构变化会进一步引发材料在光学与电学性质上的革命性改变。

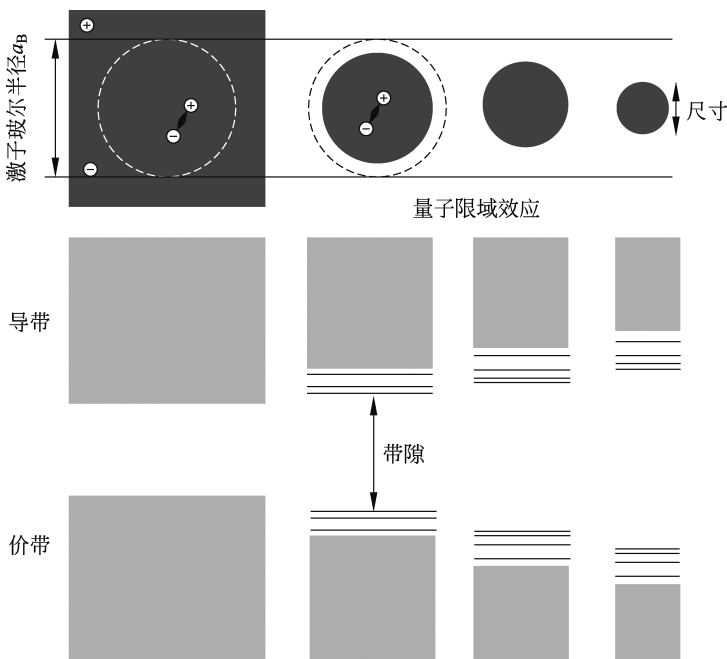


图 3.1 量子限域效应导致的能级不连续

在理解量子限域效应时,激子玻尔半径 a_B 构成了关键的物理判据。激子作为电子-空穴对的束缚态,其在空间中的特征扩展尺度由激子玻尔半径决定:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu e^2}$$

其中, ϵ_r 为相对介电常数; μ 是电子-空穴对的约化质量 $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)$; e 为元电荷。当半导体纳米晶的尺寸 D 接近或小于 a_B 时,量子限域效应开始显著显现。以 CdSe 为例,其激子玻尔半径约为 5.6nm ^[4],当量子点直径小于此值时,将表现出强烈的量子尺寸效应。从量子力学的角度分析,量子点可近似为三维势阱中的载流子体

系。在最简化的无限深球形势阱模型中,能级位置可由薛定谔方程解析求解:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m^* R^2}$$

其中, $\chi_{n,l}$ 为球贝塞尔函数的第 n 个根; m^* 为载流子的有效质量; R 为量子点半径^[5]。这一关系揭示了能级间隔与尺寸平方的反比关系,奠定了尺寸依赖性的理论基础。然而,实际量子点体系需要采用更精确的 Brus 方程描述:

$$E_g^{(\text{QD})} = E_g^{(\text{bulk})} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{S}{R}\right)^{2n}$$

其中,第一项 $E_g^{(\text{bulk})}$ 代表体材料的带隙能,第二项 $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}$ 表征量子限域引起的动能增加,第三项 $-\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R}$ 描述电子-空穴对库仑相互作用的减弱,高阶项则包含了介电

限域效应等复杂因素。这一方程成功地预测了不同尺寸量子点的带隙能变化趋势,与实验观测高度吻合。量子限域效应最直观的体现即光学特性的尺寸依赖性。随量子点尺寸的减小,其吸收边和荧光发射峰均发生系统的蓝移。这种效应源于态密度的根本性转变:在量子点中,态密度呈现为一系列离散的 δ 函数分布,与体相材料的抛物线形连续态密度形成鲜明对比。量子点的摩尔吸光系数 ϵ 与其体积密切相关^[6]:

$$\epsilon \approx \frac{2 \times 10^5}{\hbar \omega} \left(\frac{R}{a_B}\right)^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

这一关系反映了量子点作为介观体系的独特性质:既具有分子的离散能级特征,又保持半导体材料的能带结构特性。如图 3.2 所示,通过紫外-可见吸收光谱可以清晰地观测到量子限域效应的特征:量子点的吸收谱呈现出分立的激子吸收峰,且随着尺寸减小,第一激子吸收峰位规律性地蓝移^[6]。光致发光光谱进一步证实了发射峰位与尺寸的依赖关系,其半高宽直接反映了量子点的尺寸分布均匀性。量子限域效应的深刻物理内涵在于,它揭示了空间维度约束对固态物质基本性质所产生的革命性影响。量子点作为一类典型的零维材料,一方面保留了对应体相半导体的晶体结构与基本电学特性,另一方面则通过量子限域效应获得了可被精确调控的独特光学性质。这种兼具体相材料稳定性与纳米尺度可调性的双重特性,使其成为连接微观原子、分子与宏观固体材料之间物性演变的理想研究桥梁。在应用层面,量子限域效应为半导体能带工程提供了一个前所未有的精密调控维度。通过对量子点的尺寸、几何形貌及化学组分进行精确设计,可以实现其光吸收与发射光谱从深紫外到远红外波段的连续覆盖,这为发展新一代高性能光电探测器、发光二极管、激光器以及生物荧光标记等关键技术奠定了物理基础。特别地,

在显示技术领域,量子点凭借其卓越的发射光谱窄度与宽范围可调性,正在推动色彩再现与显示品质的技术标准迈向新的高度。

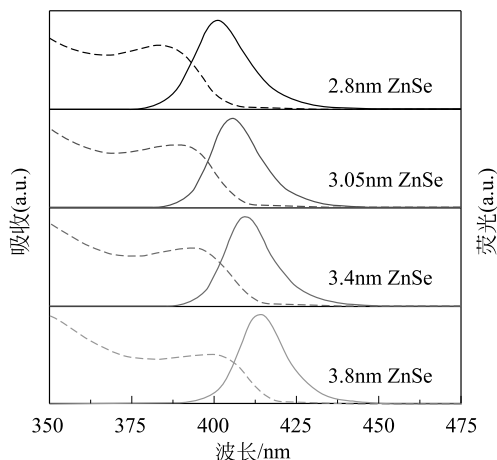


图 3.2 量子点中的吸收边和荧光发射峰的尺寸依赖性

3.1.2 量子点合成工艺演化

量子点的早期合成主要依赖于玻璃基质掺杂、固相沉淀及传统溶液化学等方法,这些方法在尺寸控制、表面化学修饰以及产物质量分布等方面均面临显著挑战^[7]。正因如此,直至 20 世纪 90 年代初,胶体化学合成领域的一项重大突破才真正将量子点的材料化学带入一个崭新的纪元。1993 年,美国麻省理工学院的 Mounqi Bawendi 团队在 *Journal of the American Chemical Society* 上发表了一篇开创性论文“Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”^[8]。该研究采用的核心方法是“热注入法”,如图 3.3 所示:在无水无氧且含有高沸点有机配体的溶剂环境中,将金属前驱体与硫族元素前驱体快速注入高温(200~300℃)反应体系,引发金属-硫/硒单体的瞬时剧烈成核。随后,在配体分子的包覆与稳定作用下,纳米晶核经历一个受控的生长过程,直至反应被主动终止。此方法的

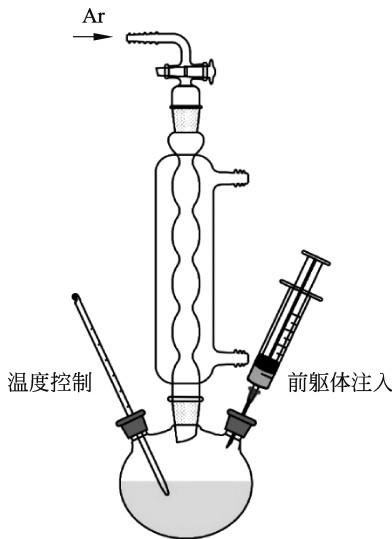


图 3.3 量子点热注入合成示意图

核心优势在于,通过将快速爆发成核与后续可控生长这两个关键步骤在时间与动力学上有效分离,成功实现了具有极窄尺寸分布、高结晶质量与低缺陷密度的量子点的可控制备。这一高质量合成路径的建立,标志着量子点的化学合成从探索性研究迈向了可工程化、可重复制备,并真正支撑其后续广泛应用的关键转折。

在热注入法成为主流之前,量子点的合成在 20 世纪 80—90 年代初主要依赖于多种其他技术路径^[6,9]。例如,早期的水相合成法通常在室温或较为温和的条件下进行,通过将金属盐(如 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$)与 S^{2-} (如 Na_2S 、 H_2S)反应,并借助苯乙烯-马来酸酐共聚物等聚合物稳定剂或膦类配体来维持纳米晶体的胶体分散性。此类方法虽能制备出具有代表性的半导体纳米晶,但由于配体吸附作用较弱,且成核与生长过程难以精确控制,因此所得产物普遍存在尺寸分布宽、缺陷态密度高等问题,导致其光致发光量子效率大多低于 50%。随着热注入法的广泛采用,自 20 世纪 90 年代中后期至 21 世纪初,量子点合成化学的研究重心逐渐转向核/壳异质结构的系统发展。其背后的物理动因在于:尽管高质量的单核量子点已可被合成,但其表面仍存在大量悬空键、配体不稳定等所导致的陷阱态与非辐射复合中心,严重制约了发光效率与长期稳定性^[10]。为此,化学家发展出先合成核心量子点(如 CdSe),再在其外延生长一层或多层具有更宽带隙的材料(如 ZnS 、 CdS 、 ZnSe)作为壳层的策略(图 3.4)^[11]。这种核壳结构能有效钝化核心表面的缺陷态,抑制非辐射复合过程,从而显著提升量子点的荧光量子产率与环境稳定性,如图 3.5 所示。在这一过程中,彭晓刚教授团队率先提出了 SILAR(successive ion layer adsorption and reaction,连续离子层吸附与反应)法,实现了对 CdS 等壳层在 CdSe 核表面沉积厚度的精确原子层级控制^[12]。此后,为进一步缓解由晶格失配引入的界面应力与缺陷,更为复杂的“壳/壳”或多层壳结构(例如 CdSe 核 $\rightarrow$ ZnSe 中间层 $\rightarrow$ ZnS 外壳的梯度设计)也被发展出来(图 3.5),通过能带与晶格的逐步过渡,实现了对界面缺陷更有效的抑制以及光学性能的进一步优化^[13]。

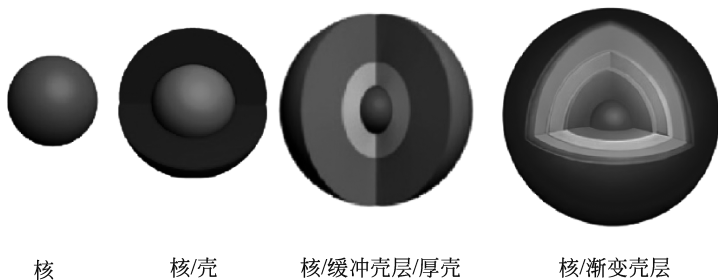


图 3.4 量子点核壳结构演变

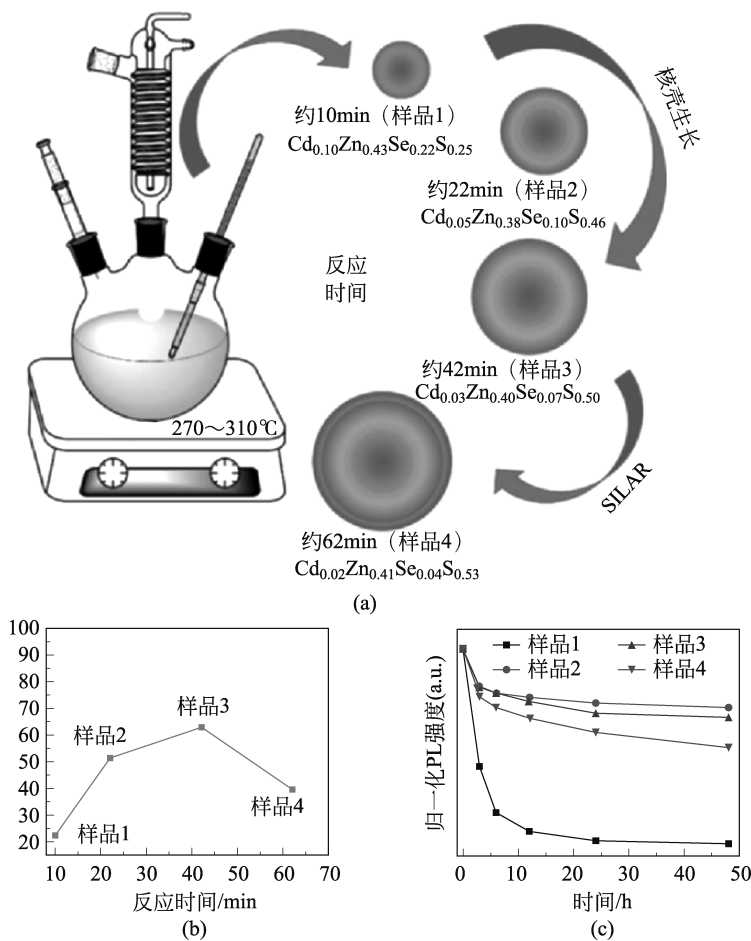


图 3.5 (a) 不同包覆时间对应的壳层结构; (b) 4 个样品的荧光量子产率; (c) 4 个样品在紫外光持续照射下的稳定性 ($8\text{W}/\text{cm}^2$, 365nm)^[14]

经授权转载, 2021 年版权所有, Royal Society of Chemistry

与结构工程同步发展的是配体化学的持续演进。早期合成主要依赖长链脂肪族膦配体, 它们在控制成核与生长、维持纳米晶胶体稳定性方面发挥了关键作用。然而, 这类长链有机配体虽能提供良好的分散性, 却会阻碍量子点间的电荷传输, 制约了其在光电器件中的集成应用。随着量子点技术向实际应用推进, 研究人员逐步开发出链长更短、兼具有机-无机特性的混合配体、可实现水相转移的功能化配体, 乃至全无机的配体体系^[15]。例如, 通过将原始的疏水性配体置换为末端带有氨基或硫醇基团的功能分子, 量子点得以转化为水相分散体系, 从而直接适用于生物标记与成像^[16]。与此同时, 自 2000 年起, 面向规模化、商业化生产的量子点

制备需求日益凸显,推动合成技术从实验室的瓶式反应向工业级生产模式转变。这一趋势促使化学合成路线在多方面持续优化:包括采用环境友好的前驱体、发展无重金属的量子点体系(如 InP、ZnSe)、推广连续流合成工艺,以及开发高通量的微反应器系统^[17]。

量子点合成化学在每一发展阶段均面临一系列挑战,这些挑战包括:实现成核与生长阶段的精确分离以避免尺寸分布过宽、获得单分散的粒径分布、降低晶体内部缺陷、有效钝化表面缺陷态、精细调控配体与量子点表面的界面化学、确保材料在溶液中的长期胶体稳定性、实现向水相或功能性薄膜的可控转移,以及最终解决规模化生产中的环保与工艺可重复性问题。这意味着合成化学远非简单的溶液反应,而是一个涵盖前驱体分子设计、反应温度/反应时间/配体浓度的精密调控、反应器体系选择以及多重后处理步骤的系统性工程。以经典的热注入法为例,其标准流程通常需在氮气保护下进行:将三辛基磷与三辛基氧磷混合溶剂加热至约 300℃,随后将镉前驱体与硒前驱体快速注入,引发瞬时的爆发性成核;随后略微降低体系温度,使纳米晶在受控速率下生长;通过骤冷或终止反应来“冻结”生长过程,从而获得尺寸分布狭窄的量子点。之后可在相同或更低温度下引入壳层材料前驱体(如用于生长 ZnS 壳层的锌与硫源),逐步构建核壳结构。在整个过程中,油胺、油酸等配体被广泛用于稳定纳米晶表面。此外,通过向胶体溶液中加入不良溶剂以实现尺寸选择性沉淀,是进一步提纯与分级尺寸的常用后处理手段。这套自 1993 年确立的工艺体系,已成为后续研究、教学乃至产业化的标准范本。近年来,合成化学的演进趋势亦十分清晰:材料体系从传统的 II-VI 族化合物向更环保的 InP、ZnSe、CuInS₂ 等无镉体系拓展;结构设计从单核量子点向复杂的核壳乃至多层核壳异质结构发展;表面配体从长链疏水分子向功能化、短链且可实现水相转移的配体转变;生产工艺则从间歇式的瓶式合成向连续流反应、微反应器技术及可印刷墨水体系升级^[15]。2024 年发表的题为“From the origin and evolution of molecular precursors for quantum dot synthesis”的综述文章,系统阐述了前驱体化学如何成为当前合成精密调控的关键所在^[18]。

总体而言,量子点合成化学自 20 世纪 80 年代的初步探索至今,已历经三十余年的持续发展,从一个物理现象的验证领域,逐步发展为具备高度可控性的胶体合成科学,并进一步迈向结构复杂化、加工工艺化及产业化的新阶段。这一历程由化学家、化学工程师与材料科学家共同推动:Ekimov 在苏联时期率先观测到尺寸依赖的光学现象,Brus 在美国奠定了胶体合成的理论基础,而 Bawendi 则通过热注入法将合成过程系统化与可重复化,极大推动了其实际应用。2023 年,三位科学家因发现与合成量子点而共同荣获诺贝尔化学奖,从侧面印证了这一合成化学演化历程所蕴含的深远科学与技术意义。

3.1.3 材料体系

量子点并非指代某种特定的单一材料,而是泛指一类因物理尺寸减小至纳米量级从而产生三维量子限域效应、导致其能级结构由连续带转变为离散能级的半导体纳米晶体。不同化学组成的量子点体系,在晶格类型、带隙宽度(图 3.6)、表面化学性质、环境稳定性以及与器件工艺的兼容性方面存在显著差异。因此,针对不同体系的合成路线、后处理工艺、器件集成策略乃至最终应用方向,既发展出各自相对独立的技术路径,又彼此借鉴与融合。

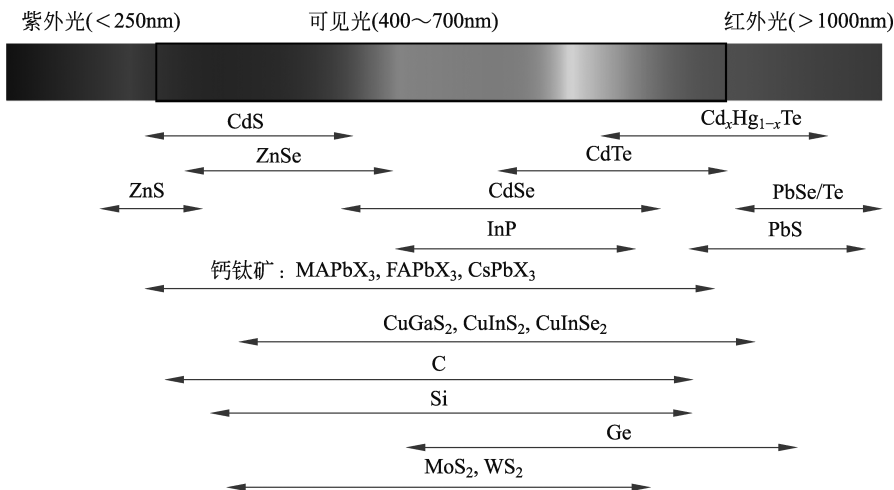


图 3.6 常见量子点的发光波长范围

下文将按主要材料体系展开梳理:首先简要回顾Ⅱ-Ⅵ族量子点,随后详细讨论Ⅲ-Ⅴ族体系、卤化物钙钛矿量子点、碳量子点,以及其他重要的量子点体系,系统阐述各类体系的物理化学特性、典型合成方法、主要应用领域及其发展脉络。

1. Ⅱ-Ⅵ族半导体量子点

Ⅱ-Ⅵ族半导体量子点是量子点领域最早被系统研究并实现可控合成的标志性材料体系之一,也是量子点产业化最早落地的起点。该类材料由Ⅱ族与Ⅵ族元素构成,代表性体系包括 CdSe、CdS、CdTe、ZnS、ZnSe 等。凭借显著的量子限域效应、可连续调谐的发射波长以及较好的化学稳定性,Ⅱ-Ⅵ族量子点在量子点材料与器件发展历程中长期占据核心位置。

Ⅱ-Ⅵ族量子点的物理化学性质对表面状态与界面结构高度敏感^[6]。以研究最深入的 CdSe 为例,其纳米晶常见晶相为闪锌矿或纤锌矿,电子与空穴波函数受限于数纳米尺度,使带隙随尺寸变化而可调(典型范围 1.7~2.5eV)。由于纳米晶

表面存在大量未饱和键与结构缺陷,易形成深能级陷阱并引入非辐射复合通道,从而显著降低发光效率与光稳定性。围绕这一问题,表面钝化与界面工程形成了系统解决路径,其中最具代表性的策略是构建核壳结构。1990年,研究者提出在CdSe核外包覆宽带隙壳层(如ZnS),以降低表面陷阱态密度、提高荧光量子产率并增强化学稳定性。此后,CdSe/ZnS、CdSe/CdS等核壳结构逐渐成为高性能发光量子点的标准构型,为其在显示、照明与量子光源等方向的应用奠定了材料基础。

进入21世纪后,II-VI族量子点的合成路线进一步多元化。除经典热注入法外,逐步生长法^[19]、连续注入法、溶剂热法与微波辅助合成等工艺不断发展,在降低批间波动、提升过程可控性,以及为连续化与规模化放大提供工艺可能性方面表现突出(图3.7)。同时,配体化学的创新也在持续推进,比如通过引入短链硫醇、胺类、磷酸(酯)类等功能性配体,可实现对表面电子结构与界面偶极的调控,进而影响载流子俘获与能级对准,推动“表面工程-性能”之间的可设计关联^[20]。此外,通过 Mn^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 等离子掺杂^[21-23],可引入特定的发光中心或自旋相关性,获得长寿命发光、磁光响应等新行为,为自旋电子学与量子信息等方向提供了材料基础。

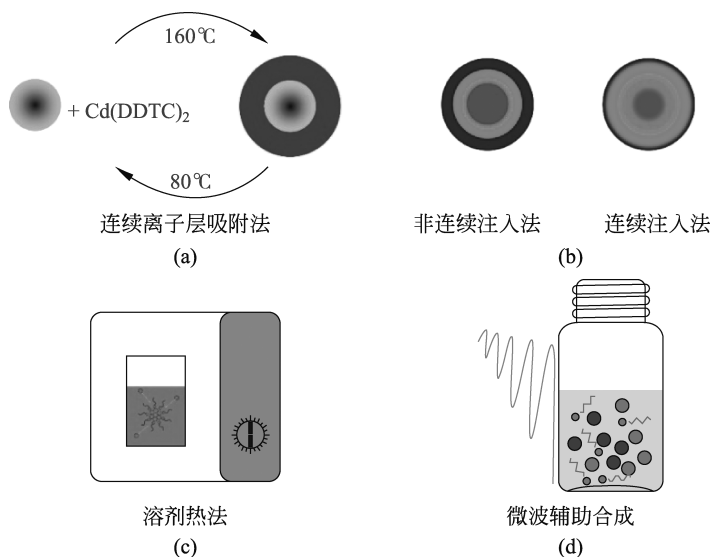


图 3.7 (a) 连续离子层吸附法, (b) 连续注入法, (c) 溶剂热法, 及 (d) 微波辅助合成

在产业化应用层面,II-VI族量子点最早实现影响力突破的场景之一是生物荧光标记^[24-25]。1998年,Bruchez和Chan以及Nie等分别报道了经亲水化修饰的CdSe/ZnS量子点用于细胞与生物分子标记,标志着量子点由基础物理研究走向生

物医学应用(图 3.8(a))。随后,量子点在显示领域快速产业化:2000 年起,CdSe 基量子点被用于液晶显示器(LCD)背光的光转换材料,推动量子点增强膜等产品形态出现^[26](图 3.8(c));2012 年,3M 公司与 Nanosys 公司推出首代商用量子点显示膜,使该技术进入消费电子市场并形成规模化应用^[27]。随着量子点-有机发光二极管(QD-OLED)色转换层与 micro-LED 量子点色转换等路线的发展,II-VI 族量子点进一步从背光增强材料走向核心光电功能层^[28](图 3.8(b))。近年来,在环保法规与供应链约束推动下,无镉替代体系(如 ZnSe、ZnTe 及其合金等)以及 InP 等材料得到快速发展^[29]。但在色纯度、发光效率与器件寿命等关键指标上,基于 CdSe 及其衍生核壳结构的体系仍普遍保持领先优势,因此在若干高性能应用场景中短期内仍具有较强的不可替代性。

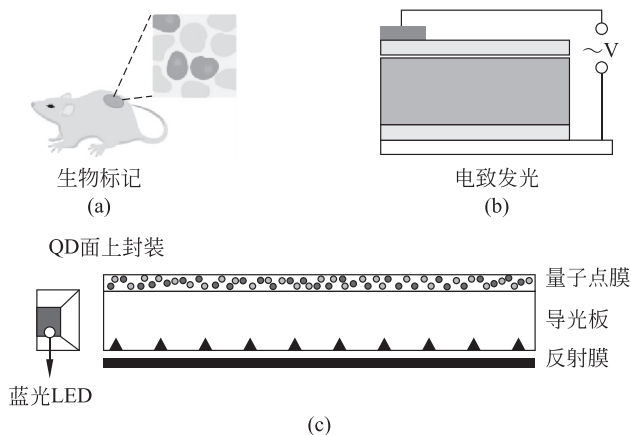


图 3.8 (a) 量子点生物标记应用,(b) 量子点电致发光应用,及(c) 量子点在液晶与显示背光中的应用

2. III-V 族半导体量子点

III-V 族半导体量子点是一类以 GaAs、InP、InAs 及 GaN 为代表的量子点,属于典型的共价键直接带隙半导体,具备高电子迁移率、强光吸收系数和优异的量子效率。它们不仅在量子光源、红外探测、通信光子学和量子计算等前沿领域占据重要地位^[30-31],近二十年来也成为无镉、环保型量子点显示与生物成像的关键材料^[32-33]。III-V 族量子点的研究进程与分子束外延技术、胶体化学及量子光电子学等多个领域的进步紧密相连。

III-V 族半导体量子点的概念可追溯至 20 世纪 80 年代围绕量子限域效应展开的理论与实验探索。1980 年,欧洲与日本的半导体物理学界开始尝试通过分子束外延等外延生长技术,在单晶异质结构中实现载流子的强空间限域,探索“零维电子囚禁结构”的可能性^[34]。1982 年,日本东京大学的 Yasuhiro Arakawa 与