

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97132770

※ 申請日期：

97.08.27

※IPC 分類：B82B 3/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B82B 1/00 (2006.01)

製備膠體三元奈米結晶

MAKING COLLOIDAL TERNARY NANOCRYSTALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

潘蜜拉 R 庫克

CROCKER, PAMELA R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱司 B 卡漢
KAHEN, KEITH B.

2. 任小凡
REN, XIAOFAN

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 中華人民共和國 P.R.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年10月29日；11/926,538
- 2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備三元奈米結晶膠體溶液。

【先前技術】

膠體半導體奈米結晶、或量子點已經係許多研究之焦點。膠體量子點(下文稱作量子點或奈米結晶)較自組裝量子點易於大量生產。由於膠體量子點可分散於溶劑中，因此其可用於生物應用。而且，低成本沈積方法之潛力使膠體量子點對於發光裝置(例如LED)以及其他電子裝置(例如太陽能電池、雷射及量子計算(密碼)裝置)具有吸引力。雖然其適用性可能較自組裝量子點更廣泛，但膠體量子點有若干相對不足之屬性。舉例而言，自組裝量子點展示大約1 ns之相對較短輻射壽命，而膠體量子點通常具有約20-200 ns之輻射壽命。個別膠體量子點亦表現特徵為發射嚴重間斷之閃爍，而自組裝量子點不具有該特徵。

吾人尤其感興趣者II-VI半導體奈米結晶。該等奈米結晶在整個可見光譜中具有尺寸可調的發光發射。在光致發光應用中，可利用單一光源來同時激發不同尺寸點，且可藉由改變粒徑來持續調節其發射波長。由於其亦能與生物分子(例如蛋白質或核酸)結合，因此該光致發光特性使其成為用於生物醫學應用中之傳統有機螢光染料之具有吸引力的替代品。而且，發射之可調節性質使量子點極適用於全彩色顯示器應用及照明。由於已為大家接受之高溫有機金屬合成方法(Murray等人，J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-

8715, 1993)及其在整個可見光譜中之尺寸可調光致發光(PL), CdSe奈米結晶已成為研究最廣泛的量子點(QD)。

如 Hohng 等人所述(J. Am. Chem. Soc. 126 1324-1325 (2004)), 膠體半導體量子點亦較有機染料更亮並遠比其更光穩定, 此使其在生物學應用尤其具有吸引力。公開文獻亦已報導用具有較寬帶隙之半導體層或用聚合物使量子點表面鈍化可改良量子點光學特性, 例如量子產率及光致漂白。然而, 通常認為量子點之閃爍行為係難以克服的固有侷限。由於在單一生物分子光譜學及使用單一光子源之量子資訊處理中不斷增加之應用可極大地受益於持久且不閃爍單一分子發射體, 故此令人遺憾。例如, 在最近單一點成像應用中, 膜接受體之追蹤由於記錄之頻閃性而頻繁中斷。在藉由信號飽和之總體成像中, 閃爍亦可降低亮度。

許多小組已經致力於解決尤其用於生物應用之膠體量子點閃爍問題。在2004年, Hohng等人發現(Hohng等人, J. Am. Chem. So. 126, 1324-1325 (2004))可藉由用硫醇部分使QD表面鈍化來抑制量子點閃爍。Hohng等人使用展示固有閃爍行為之CdSe/ZnS量子點進行實驗。Larson等人研究使用水溶性CdSe/ZnS QD將QD封裝於雙親性聚合物內(Larson等人, Science 300, 1434-1435, 2003)。Hohng等人及Larson等人之結果並未解決導致閃爍點之本質問題, 其僅控制點表面環境以緩解問題。該兩種方法僅用於保持於溶液中並允許特定表面鈍化之最終應用。

除閃爍問題外, 膠體量子點與其自組裝對應物相比輻射

壽命增加。為與非輻射重組事件(例如福斯特(Forster)能量轉移及SRH重組)成功競爭，期望短輻射壽命。具有短輻射壽命之膠體量子點將有利地作為LED(習用及單一光子二者)中之發射體、及用於顯示器及照明應用之磷光體。

關於含有膠體量子點之習用LED，其已納入無機及有機LED裝置二者中。為改良OLED性能，在20世紀90年代後期引入含有有機物及量子點之混合發射體的OLED裝置(Matoussi等人，J. Appl. Phys. 83, 7965 (1998))。在發射體層中添加量子點之優點係可增強裝置之色域；可藉由簡單改變量子點粒徑來獲得紅色、綠色及藍色發射；並可降低生產費用。由於存在諸如量子點聚集於發射體層中等問題，該等裝置之效率與典型OLED裝置相比相當低。當使用純量子點膜作為發射體層時效率甚至更差(Hikmet等人，J. Appl. Phys. 93, 3509 (2003))。差的效率可歸因於量子點層之絕緣性質。後來，當將量子點單層膜沈積於有機電洞與電子傳輸層之間時，效率增加(至約1.5 cd/A，Coe等人，Nature 420, 800 (2002))。應指出，量子點發光主要係有機分子上之激發子的福斯特能量轉移所致(電子-電洞重組發生於有機分子上)。無論將來在效率方面有任何改良，該等混合裝置仍受到與純OLED裝置相關之所有缺點困擾。

最近，藉由將單層厚核/殼CdSe/ZnS量子點層夾於真空沈積之n-及p-GaN層之間構造了大體上全部為無機物的LED(Mueller等人，Nano Letters 5, 1039 (2005))。所得裝

置具有0.001-0.01%之差的外部量子效率。彼問題可能部分地與據報導在生長後存在的有機配體三辛基氧化膦(TOPO)及三辛基膦(TOP)相關。該等有機配體係絕緣體且可導致差的電子及電洞朝量子點注入。而且，由於使用藉由高真空技術生長之電子與電洞半導體層並使用藍寶石基板，因此該結構的其餘部分製造昂貴。

在良好界定的時序或時脈處產生單一光子(使用單一光子LED)之能力對於量子密鑰分配之實際實施方案(N. Gisin等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002))、以及對於基於光子量子位元(qubit或quantum bit)之量子計算(E. Knill等人, Nature 409, 46 (2001))及成網來說至關重要。當評估單一光子源品質時應考慮以下3個不同標準：高效率、小多光子概率(藉由二階相關函數 $g^{(2)}(0)$ 量測)及量子不可分辨性。對於某些量子密碼技術實施方案(例如BB84協議(N. Gisin等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002)))而言，需要高效及小 $g^{(2)}(0)$ ，但未必具有量子不可分辨性。另一方面，對於量子資訊系統中幾乎所有其他應用(例如線性光學量子計算LOQC(E. Knill等人, Nature 409, 46 (2001)))，光子需要經受多光子干涉，且因而需要量子不可分辨性。

吾人已構造光抽運(C. Santori等人, Nature 419, 594 (2002))及電抽運(Z. Yuan等人, Science 295, 102 (2002))之單一光子LED，其中在大多情形下發射物質為自組裝量子點。改良裝置效率之典型方法係將量子點置於微腔構造內，其中在所有三維方向上進行限制可獲得最佳結果。由

於該限制而改良裝置IQE(由於珀塞爾(Purcell)效應)並極大增強收集效率(由於可用輸出模式數量極大減少)。與IQE改良相關者係量子點輻射壽命大大降低(約5倍)，降至約100-200 ps。該輻射壽命降低亦可使量子不可分辨性得到改良(A. J. Shields, Nature Photon. 1, 215 (2007))。因此，高效率及量子不可分辨性之關鍵係短輻射壽命。同樣，對於量子密碼及量子計算應用而言，極期望形成具有該特性之膠體量子點。

對於固態照明應用，達成高效白色LED之最快途徑係將藍色、紫色或近UV LED與適宜磷光體組合。以量子點磷光體代替習用光抽運磷光體具有許多優點，例如可極大減少散射、易於顏色調節、改良演色性指數(CRI)、降低沈積方法成本、及使光抽運波長譜變寬。儘管具有該等優勢，但由於一些主要缺點，量子點磷光體並未進入市場；例如對於具有高量子點填充密度之磷光體膜而言溫度穩定性差及量子產率不足(10-30%)。為提高量子產率，許多工作者藉由將適宜填充劑(例如聚合物或環氧樹脂)與量子點混合來降低填充密度。該方法之缺點係與10 μm 之所需厚度相比所得量子點磷光體膜不可接受的厚(1 mm)。如同Achermann等人所論述(Achermann等人，Nano Lett 6, 1396 (2006))，緻密膜之量子產率降低主要係由奈米粒子間相互作用所致，該等相互作用導致發射量子點至非發射量子點之激發子轉移(福斯特能量轉移)。由於福斯特能量轉移速率隨距離 d 以 $1/d^6$ 迅速下降，因此最小化該效應之途徑係形

成低密度膜(具有前述問題)。更合意方法應係降低量子點發射體之輻射壽命以與福斯特能量程序更有效地競爭，同時可形成量子點磷光體緻密膜。更具體而言，經實驗量測量子點滴注膜之福斯特能量轉移時間處於為毫微秒時間標度(Achermann等人，J. Phys. Chem B107, 13782 (2003))。總而言之，形成具有改良溫度穩定性及短輻射壽命之膠體量子點磷光體可解決兩個當前阻礙量子點磷光體用於顯示器及照明應用之廣泛商業化應用的巨大障礙。

雖然已有證據證明含CdSe核之量子點係研究最多且理解最佳的量子點，但一些研究者正在考慮具有三元而非二元組合物之更複雜的量子點。Han等人在美國專利第7,056,471號中揭示三元及四元奈米結晶(量子點)之方法及用途。Han等人所述之奈米結晶並非核/殼量子點，更確切地其係均勻合金奈米結晶(亦稱作奈米合金)。雖然在其揭示內容中Han等人並未提出閃爍問題，但Stefani等人使用藉由所揭示方法製備之奈米合金來研究光致發光閃爍(Stefani等人，New Journal of Physics 7, 197 (2005))。Stefani等人發現平均直徑為6.2 nm之單晶 $\text{Zn}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Se}$ QD顯示光致發光閃爍。雖然Stefani等人並未論及其三元奈米結晶之輻射壽命，但Lee等人已研究膠體三元ZnCdSe半導體奈米棒(Lee等人，Journal of Chemical Physics 125, 164711 (2006))。Lee等人發現三元奈米棒展示比相當CdSe/ZnSe核/殼奈米棒稍長之輻射壽命。CdSe/ZnSe奈米棒具有約173 ns之壽命，而據觀察三元棒之最短壽命為277 ns。

到目前為止，光電裝置或生物(醫學)研究未獲得本質上不閃爍或具有短輻射壽命之可用膠體量子點(或奈米結晶)。產生不閃爍點之先前方法視應用而定且在使用量子點之技術學科中間不能廣泛適用。雖然自組裝量子點展示短輻射壽命，但未報告展示類似性能之膠體量子點。因此，需要具有本質不閃爍行為之膠體量子點以用於生物及光電應用。而且，需要具有短輻射壽命且可用於磷光體及光電應用的膠體量子點。

【發明內容】

本發明之目的係提供製備三元奈米結晶膠體溶液之有效方法。該目的係藉由製備三元半導體奈米結晶膠體溶液之方法達成，該方法包含：

- (a) 提供二元半導體核；
- (b) 在該等二元半導體核上形成第一殼，該殼含有該等二元半導體核組份中的一者與當與二元半導體結合時將形成三元半導體之另一組份，藉此提供核/殼奈米結晶；及
- (c) 使該等核/殼奈米結晶退火以形成包含合金組成梯度之三元半導體奈米結晶。

本發明之另一目的係提供改良的三元半導體奈米結晶。該目的係藉由三元半導體奈米結晶達成，其包含：

- (a) 在奈米結晶中心之第一晶格結構及在奈米結晶表面不同於該第一晶格結構之第二晶格結構；及
- (b) 在該奈米結晶中心與該奈米結晶表面之間形成之晶格過渡區域。

本發明之另一目的係提供改良的三元半導體奈米結晶。
該目的係藉由三元半導體奈米結晶來達成，其包含：

(a) 在奈米結晶中心具有第一合金組成且在奈米結晶表面具有不同於第一合金組成之第二合金組成的三元半導體；

(b) 在該奈米結晶中心與該奈米結晶表面之間形成之合金組成過渡區域。

本發明之優勢在於根據本方法製備之膠體三元奈米結晶可展示單一分子不閃爍(>1分鐘)、短輻射壽命(<10 ns)、及高溫退火後穩定螢光等所需特性。本發明之重要特徵在於該等三元核合金組成梯度以達成不閃爍及短輻射壽命特性。本發明之另一優勢在於展示該等特性之膠體三元核/殼奈米結晶可用於產生有利的量子點磷光體、醫學及生物感測器、單一光子LED、及高效LED及雷射。

【實施方式】

業內熟知為降低表面狀態對奈米結晶光學及電特性之有害影響，有利的是形成具有最小表面與體積比之奈米結晶(因此係大奈米粒子)。以可見光發射體與II-VI半導體奈米結晶為例，可使用以CdSe為主之量子點來產生紅、綠及藍光。在綠光發射體及CdSe奈米結晶之情形下，量子尺寸效應決定量子點之長度標度。增加奈米結晶尺寸並同時維持綠光發射之方法係在CdSe中添加一些Zn以增加該半導體材料之帶隙。所得材料係三元合金CdZnSe。

如上文在先前技術中所論及，產生不閃爍且具有短輻射

壽命之奈米結晶係有利的。當奈米結晶由多光子激發並產生兩個或更多電子-電洞對時引發單一分子閃爍(M. Nirmal 等人, Nature 383, 802 (1996))。能量並非以輻射方式釋放, 而是該等對中之一對藉由俄歇(Auger)重組而失去其能量並將其能量轉移至剩餘電子或電洞中之一者。隨後經激發之電子或電洞可自奈米結晶中噴射進入周圍矩陣中。在所得離子化奈米結晶中, 俄歇重組程序優於輻射重組且儘管持續激發, 但奈米結晶保持不發光。奈米結晶保持不發光, 直至噴射的載流子找到其返回奈米結晶之途徑(例如藉由隧道)並使奈米結晶回至不帶電荷狀態。由該現象模型可看出, 可藉由防止載流子自奈米結晶內部噴射來降低或阻止閃爍。形成極厚半導體殼(對於自組裝量子點而言)係直接解決方案, 但由於殼中形成缺陷(由於晶格錯配)與殼厚度成比例, 因此實際上難以實施此方案。其殼中具有缺陷之奈米結晶不僅會閃爍(由於電荷被捕獲於缺陷處), 而且亦表現量子效率降低。因此, 吾人需要尋求將載流子限制於奈米結晶體積內並遠離表面之不同途徑。可看出, 藉由設計將電子與電洞更緊密地限制於中心區域(並遠離表面)之奈米結晶, 此亦將使電子與電洞輻射壽命因珀塞爾效應而降低。

吾人已熟知由於安德森(Anderson)局域化(P. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958)), 即使原子位置(15%)或原子能級之輕微無規則化亦會導致材料中電荷載流子局域化。半導體取代型合金在原子能級上顯示無規則變化, 且因此

表現電荷局域化效應(E. Economou等人, Phys. Rev. Lett. 25, 520 (1970))。鑒於該結果, 奈米結晶中載流子局域化之假設情形將產生具有有序核中心、無規則合金中間殼、及有序外殼之奈米結晶。添加有序外殼以確保將電子及電洞保持限制於核及中間殼區域中。產生該設計奈米粒子之途徑係如下文所述。

通常, 三元半導體合金奈米結晶係藉由在合成開始時於合成反應混合物中添加適宜比例之陽離子(例如 CdZnSe)或陰離子(CdSeTe)來產生(R. Bailey等人, JACS 125, 7100 (2003))。該程序一般會產生一均勻分佈於整個奈米結晶體積內之合金。以 CdZnSe 系統為例, 為形成無規則合金中間殼, 較適宜方案係首先產生一 CdSe 核、以 ZnSe 形成殼、且隨後實施適宜退火。如業內所熟知, 擴散曲線應使奈米結晶中最大 Zn 濃度出現於表面, 而核中心之 Zn 含量將遠較低(CdZnSe, 但 Cd/Zn 比率高)。若弱化 Zn 至奈米結晶中心之滲透, 則經退火之奈米粒子表面區域展示最強的無規則合金屬性, 而核區域的行為大體上如同晶體 CdSe。因此, 存在於像核 CdSe 區域之電子電洞對(e-h pair)不僅可藉由增加 CdZnSe 表面區域之能隙而局域化, 而且可藉由圍繞奈米結晶核區域之無規則合金帶所產生之載流子局域化進行局域化。如上文所述, 可於經退火奈米結構中添加寬帶隙材料(例如 ZnSeS 或 ZnS)之額外外殼以確保將載流子限制於核及中間殼(含有 CdZnSe 無規則合金)區域中。

本發明製備膠體三元核/殼奈米結晶 145(藉此所得奈米結

晶表現增強之電荷載流子至奈米結晶中心區域之局域化)之更一般說明在下文給出並闡釋於圖1及2中。第一步，需藉由業內熟知之程序合成由二元半導體組成之奈米結晶。典型合成路線包括使分子前體於高溫下在配位溶劑中分解(C. B. Murray 等人，Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000))、溶劑熱方法(O. Masala及R. Seshadri, Annu. Rev. Mater. Res. 34, 41 (2004))及捕獲沈澱(R. Rossetti等人，J. Chem. Phys. 80, 4464 (1984))。較佳地二元半導體核110由II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料組成。在II-VI半導體材料情形下，較佳半導體二元複合物係CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或ZnTe。二元半導體核110合成之後，藉由業內熟知之程序在二元半導體核110上形成第一殼120。為形成三元半導體奈米結晶125，第一殼120需由二元半導體核110組份中的一者與另一組份組成，當與二元半導體核110結合時形成三元半導體。通常經由使分子前體於高溫下在配位溶劑中分解(M. A. Hines等人，J. Phys. Chem. 100, 468 (1996))或反膠束技術(A. R. Kortan等人，J. Am. Chem. Soc. 112, 1327 (1990))來完成殼形成。在奈米結晶核上形成半導體殼之其他論述可見於Masala(O. Masala與R. Seshadri, Annu. Rev. Mater. Res. 34, 41 (2004))及美國專利第6,322,901號中。殼可由II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料組成。在II-VI半導體材料情形下，較佳之半導體二元複合物係CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或ZnTe。產生核/殼奈米結晶105後，藉由熟知程序對核/殼奈米結晶

105退火以使核與殼半導體材料相互擴散，此導致形成具有合金組成梯度之三元半導體奈米結晶125。對於三元合金，相互擴散僅發生於陽離子子晶格(例如CdZnSe)或陰離子子晶格(例如CdSeTe)上。較佳地在介於250至350°C之間實施退火，較佳退火時間為10-60分鐘。舉例而言，CdSe/ZnSe核/殼奈米結晶105退火結果係，Zn擴散進入CdSe二元半導體核110中並產生具有Zn濃度梯度之CdZnSe三元半導體奈米結晶125。第一殼120之厚度決定三元半導體奈米結晶125之合金組成。舉例而言，由CdSe/ZnSe組成並具有厚ZnSe第一殼120之核/殼奈米結晶105會產生具有相應高Zn含量的CdZnSe三元半導體奈米結晶125。

退火步驟後，使第二殼150生長於三元半導體奈米結晶125上。該殼由能隙高於三元表面區域130之半導體材料組成。由於以III-V或IV-VI化合物形成殼仍有困難，因此較佳第二殼150由II-VI半導體材料組成並具有二元或三元組成。實例為ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnSeTe、或ZnTeS。藉由業內熟知之程序實施第二殼150形成，例如於存於配位溶劑中並含有三元半導體奈米結晶125之溶液中緩慢添加分子前體。應注意第二殼150亦可為多殼組合物。若干可能實例為ZnSe/ZnSeS、ZnSeS/ZnS、及ZnSe/ZnSeS/ZnS。

形成第二殼150後，可實施第二退火步驟以檢測如此製備之三元核/殼奈米結晶145之熱穩定性。較佳地退火溫度介於300至350°C之間，較佳退火時間為10-60分鐘。退火後，溫度穩定之三元核/殼奈米結晶145在其量子產率及光

致發光光譜響應上僅表現微小變化。

在本發明中，較佳地用於合成三元半導體奈米結晶125及其第二殼150之陽離子為IIb、IIIa或IVa族材料。IIb族陽離子前體之若干實例為 $\text{Cd}(\text{Me})_2$ 、 CdO 、 CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 CdSO_4 、 ZnO 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 、 Hg_2O 、 HgCO_3 、及 $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ 。IIIa族陽離子前體之若干實例為 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 、 InCl_3 、 $\text{In}(\text{acac})_3$ 、 $\text{In}(\text{Me})_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 、 GaCl_3 、 $\text{Ga}(\text{Et})_3$ 、及 $\text{Ga}(\text{Me})_3$ 。亦可使用如業內熟知之其他適宜陽離子前體。

較佳地用於合成三元半導體奈米結晶125及其第二殼150之陰離子前體係選自由S、Se、Te、N、P、As、及Sb組成之群之材料。相應陰離子前體之若干實例為雙(三甲基甲矽烷基)硫化物、三正烷基磷硫化物、硫化氫、三正烯基磷硫化物、烷基基硫化物、烯基基硫化物、三正烷基磷硒化物、烯基基硒化物、三正烷基胺基硒化物、三正烯基磷硒化物、三正烷基磷碲化物、烯基基碲化物、三正烷基胺基碲化物、三正烯基磷碲化物、三(三甲基甲矽烷基)磷、亞磷酸三乙酯、磷化鈉、磷化鉀、三甲基磷、三(三甲基甲矽烷基)碲化物、雙(三甲基甲矽烷基)碲化物、碲化鈉、及碲化鉀。亦可使用業內熟知之其他適宜陰離子前體。

存在大量適宜之高沸點化合物，該等化合物可用作反應介質且更重要的可用作配位配體以在高溫下自其前體形成後穩定金屬離子。該等亦幫助控制粒子生長並賦予奈米結晶膠體特性。在不同類型之配位配體中可使用者係烷基

膦、烷基氧化膦、烷基磷酸酯、烷基胺、烷基膦酸、及脂肪酸。配位配體之烷基鏈較佳係多於4個碳原子且少於30個碳原子且實質上飽和、不飽和或寡聚烴鏈。其結構中亦可具有芳香基團。

適宜配位配體及配體混合物之特定實例包括但不限於，三辛基膦、三丁基膦、三(十二烷基)膦、三辛基氧化膦、亞磷酸三丁基酯、磷酸三辛基癸酯、磷酸三月桂基酯、磷酸三(十三烷基)酯、磷酸三異癸基酯、磷酸雙(2-乙基己基)酯、磷酸三(十三烷基)酯、十六烷基胺、油醯胺、十八烷基胺、雙(2-乙基己基)胺、辛胺、二辛胺、環十二烷基胺、n,n-二甲基十四烷基胺、n,n-二甲基十二烷基胺、苯基膦酸、己基膦酸、十四烷基膦酸、辛基膦酸、十八烷基膦酸、丙基膦酸、胺基己基膦酸、油酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、月桂酸、及癸酸。

而且，其可藉由以至少一種選自由以下組成之群的溶劑稀釋該配位配體來使用：1-十九碳烯、1-十八碳烯、順-2-甲基-7-十八碳烯、1-十七碳烯、1-十五碳烯、1-十四碳烯二辛基醚、十二烷基醚、十六烷基醚或諸如此類。

為使三元核/殼奈米結晶145能分散於多種溶劑中，需用適宜有機配體使奈米結晶表面官能化。使合成配體與適宜表面官能化配體交換之程序為業內所熟知。為使三元核/殼奈米結晶145能分散於多種溶劑，適宜表面官能化有機配體可表示為 $X_x(Y)_nZ_z$ ，其中X係(例如)SH、 NH_2 、P、 $P=O$ 、CSSH、或芳香雜環；Z係(例如)OH、 NH_2 、 NH_3^+ 、

COOH、或 PO_3^{2-} ；且(Y)_n係(例如)主要含飽和或不飽和烴鏈結構之物質、或連接X與Y之芳基。較佳地材料選自由以下組成之群：吡啶、吡啶衍生物、巰基-烷基酸、巰基-烯基酸、巰基-烷基胺、巰基-烯基胺、巰基-烷基醇、巰基-烯基醇、二氫硫辛酸、烷基胺基酸、烯基胺基酸、胺基烷基石碳酸、羥基烷基石碳酸及羥基烯基石碳酸，但如業內熟知並不限於該等物質。

雖然較佳地根據本發明合成之三元核/殼奈米結晶145之尺寸係小於20 nm，但對其尺寸並無限制。

如上文針對CdZnSe三元半導體奈米結晶125所述，Zn(來自ZnSe殼)之擴散曲線應使奈米結晶中最大Zn濃度出現於三元表面區域130中，而在三元中心區域140中之Zn含量遠較低(CdZnSe，但Cd/Zn比率較高)。如下文實例部分中將論及，該曲線之意想不到的結果(對於CdZnSe系統)係下伏晶格結構自三元中心區域140中之纖鋅礦變為三元表面區域130中之立方體(或閃鋅礦)。在三元中心區域140與三元表面區域130之間存在一晶格自纖鋅礦演變為閃鋅礦之晶格過渡區域。該晶格結構之演變可藉由下述觀測現象來解釋：在CdZnSe具有高Cd/Zn比率之三元中心區域140中，該晶格結構在室溫下應反映CdSe之晶格結構(即纖鋅礦)。相應地，在CdZnSe中之Cd/Zn比率小於1(且可能遠小於1)的三元表面區域130中，室溫下該晶格結構應反映ZnSe之晶格結構(即閃鋅礦)。該晶格結構自三元中心區域140變化至三元表面區域130之物理結果係其增強了電荷載流子至

三元中心區域140之局域化。所增強之局域化可基於以下現象獲得理解。將電子置於纖鋅礦三元中心區域140中，由於其在核中朝外傳播並開始穿過進入閃鋅礦三元表面區域130，因此電子波將因晶格結構之改變而散射(如上所述，晶格位置中即使15%之小無規則變化亦可導致安德森局域化)。應注意僅當該三元合金中之兩種二元組份具有不同室溫晶格結構時才出現因晶格結構改變所導致之該額外限制。對於通常II-VI二元複合物，CdSe及CdS形成纖鋅礦奈米結晶，而CdTe、ZnS、ZnSe、及ZnTe形成閃鋅礦奈米結晶。因此如實例所示，三元CdZnS將展示晶格變化，而ZnSeTe則不會。對於退火CdTe/CdS核/殼奈米結晶105之情形，假定陰離子子晶格上之相互擴散會在三元中心區域140中形成閃鋅礦晶格且在三元表面區域130中形成纖鋅礦晶格。然而，先前已注意(Zhong等人，JACS 125, 8589 (2003))與陽離子子晶格上之擴散相比，陰離子子晶格上之相互擴散遠較緩慢，因此需調整退火條件以獲得所需相互擴散量。

結合所有上述，本發明三元奈米結晶之三元中心區域140內載流子之限制係擴散曲線所致三種假定現象之結果：1) 三元表面區域130之能隙係大於三元中心區域140之能隙(限制之典型原因)；2) 安德森局域化，其係由於與三元中心區域140中相比，在三元表面區域130中有更明顯的無規則合金形成；及3) 散射局域化，其係由於三元中心區域140(例如纖鋅礦)與三元表面區域130(例如閃鋅礦)

之間之晶格結構差異。而且，使核/殼奈米結晶105退火形成三元半導體奈米結晶125後，可添加一(多個)第二殼150以進一步限制電子與電洞以遠離該三元奈米結晶表面。如業內熟知，一(多個)第二殼150可採用三元表面區域130之晶格結構。

本發明之更一般實施例係自三元奈米結晶表面至三元奈米結晶中心具有合金組成梯度之三元半導體奈米結晶125。在三元半導體奈米結晶125之三元中心區域140中，合金化程度可降低以致半導體材料主要為二元組成。在三元中心140與三元表面130區域之間存在一合金組成過渡區域，其中合金組成自其三元中心組成(主要為二元)改變為其三元表面組成(三元無規則合金)。為能更大幅地限制電子與電洞，可在三元半導體奈米結晶125(具有合金組成梯度)中添加殼(或多個殼)以形成三元核/殼奈米結晶145。該三元半導體奈米結晶(核、核/殼或具有多個殼之核)可為奈米點、奈米棒、奈米線、奈米四足物、或展示量子侷限效應之任何其他更高維數之奈米級粒子。就材料內容物而言，三元半導體奈米結晶125可包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料；三元半導體材料之若干實例分別係CdZnSe、CdZnS、InGaAs、及PbSeS。三元核/殼奈米結晶145之一(多個)第二殼150材料可由II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料組成；然而，較佳地第二殼150材料為II-VI半導體材料，因為到目前為止，僅以II-VI材料成功完成奈米結晶殼之形成。(多個)第二殼150材料可為二元、三元或四元化合

物，例如 ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS、或 CdZnSeS。

本發明之另一實施例係三元半導體奈米結晶 125，在其三元中心區域 140 中具有第一晶格結構且在三元表面區域 130 中具有不同於該第一晶格結構之第二晶格結構。在該等三元中心 140 及表面 130 區域之間存在晶格過渡區域，其中晶格自第一晶格結構演變成第二晶格結構。獲得三元半導體奈米結晶 125 之此晶格轉變之一個途徑係形成在其合金組成中具有梯度之奈米結晶。如業內之實踐，產生晶格轉變之其他途徑亦係可能的。第一及第二晶格結構之若干實例分別係纖鋅礦及閃鋅礦、及閃鋅礦與纖鋅礦之相反結合。為能更大地限制電子與電洞載流子，可在三元半導體奈米結晶 125 中添加一(多個)第二殼 150 以形成三元核/殼奈米結晶 145。如上文所論及，第二殼 150 結構通常呈現三元表面區域 130 之晶格結構(第二晶格結構)。舉例而言，若第一及第二晶格結構係纖鋅礦與閃鋅礦，則第二殼 150 晶格結構係閃鋅礦。該三元半導體奈米結晶(核、核/殼、或具有多個殼之核)可為奈米點、奈米棒、奈米線、奈米四足物、或展示量子侷限效應之任何其他更高維數之奈米級粒子。至於材料內容物，三元半導體奈米結晶 125 可包括 II-VI、III-V、或 IV-VI 半導體材料；三元半導體材料之若干實例分別係 CdZnSe、CdZnS、InGaAs、及 PbSeS。三元核/殼奈米結晶 145 之一(多個)第二殼 150 材料可由 II-VI、III-V、或 IV-VI 半導體材料組成；然而，較佳地第二殼 150 材料為 II-VI 族半導體材料，因為到目前為止，僅以 II-VI 材料成功實

施了奈米結晶殼形成。(多個)第二殼150材料可為二元、三元或四元複合物，例如ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS、或CdZnSeS。

提供以下實例意在進一步理解本發明而不應理解為限制本發明。

發明實例I-1

本發明三元核/殼不閃爍奈米結晶 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ 之製備：

用乾燥箱及希萊克(Schlenk)線使用標準無空氣程序實施所有合成路線。產生三元核之第一步係形成CdSe核。通常，將0.0755 g TDPA(1-十四烷基膦酸)、4 g 預脫氣TOPO(三辛基氧化膦)、及2.5 g HDA(十六烷基胺)添加於三頸燒瓶中。在100°C下將該混合物脫氣半小時。藉由將0.01莫耳硒溶解於10 ml TOP(三辛基膦)中製備1 M TOPSe儲備溶液。於燒瓶中添加1 ml TOPSe並將混合物加熱至300°C。在猛烈攪拌下快速注入鎘儲備溶液(0.06 g $CdAc_2$ 存於3 ml TOP中)以使CdSe奈米結晶成核，此後將溫度設定於260°C以進一步生長。5-10 min後，移除加熱並使燒瓶冷卻至室溫。

將2.5 ml如此製備之粗CdSe核在半小時內重新加熱至300°C。在乾燥箱中製備兩種溶液。一種由0.14 ml 1 M $ZnEt_2$ (存於己烷中)與0.56 ml TOP組成；另一種由0.14 ml 1 M TOPSe(存於TOP中)與0.56 ml額外TOP組成。將二種溶液分別裝載入1 ml唧筒中。一旦該核粗溶液之溫度達到300°C，則將0.35 ml $ZnEt_2$ 溶液自唧筒注入熱溶液中，隨後在20秒內注入0.35 ml TOPSe溶液。以20秒時間間隔重

複以上程序直至兩個唧筒之內容物耗盡為止。添加後，將反應混合物再加熱5分鐘，且隨後移除加熱以終止反應。

該方法之最後步驟係使CdZnSe三元核形成殼。將含如此製備之粗 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 核之三頸反應燒瓶加熱至 190°C 。在猛烈攪拌下逐滴緩慢添加 ZnEt_2 (1 M, 0.625 ml)與TOPSe (1M, 1.25 ml)存於1 ml TOP之溶液。添加後將溫度降至 180°C 並將該溶液再攪拌1小時以形成經退火 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se/ZnSe}$ 奈米結晶。

發明實例I-2

本發明三元核/殼不閃爍奈米結晶 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se/ZnSeS}$ 之製備：

用乾燥箱及希萊克線使用標準無空氣程序實施所有合成路線。產生三元核之第一步係形成CdSe核。在三頸燒瓶中，將0.2 mmol CdO與0.5 g硬脂酸加熱至 180°C 直至混合物澄清。在乾燥箱內，於混合物中添加3 ml HDA及6 ml TOPO。在希萊克線上，在猛烈攪拌下將混合物加熱至 310°C ，隨之注入1 ml 1 M TOPSe。隨後將溫度降至 $290\text{-}300^\circ\text{C}$ 並再攪拌10分鐘。

其後在CdSe核上形成ZnSe殼。將該核粗溶液冷卻回室溫後，再加熱至 190°C 。於唧筒中添加260 μl 存於己烷中之1 M二乙基鋅、260 μl 1 M TOPSe、及2 ml TOP。隨後以10 ml/hr之速率將唧筒之內容物添加至該CdSe核粗溶液中。添加後將混合物溫度降至 180°C 以將所得三元核退火45-90分鐘。 180°C 退火後將混合物溫度降回至室溫。隨後在 300°C 下實施第二次退火30分鐘以產生含有合金組成梯度之三

元核奈米結晶。

該方法之最後步驟係利用 ZnSeS(以下實例中為 $\text{ZnSe}_{0.33}\text{S}_{0.67}$)使 CdZnSe 三元核形成殼。在新3頸燒瓶中，添加 1.5 ml CdZnSe粗核、4 ml TOPO、及 3 ml HDA，隨後將反應混合物加熱至 190°C 。在唧筒中添加 804 μl 存於己烷中之 1 M 二乙基鋅、268 μl 1 M TOPSe、536 μl 0.25 M 存於己烷中之雙(三甲基甲矽烷基)硫化物、及 2.5 ml TOP。隨後以 10 ml/hr 之速率將唧筒之內容物添加至該 CdZnSe 核粗溶液中。添加後將混合物溫度降至 180°C 以將所得三元核退火 45-90 分鐘。

圖3展示該實例之核/殼三元奈米結晶之 TEM(透射式電子顯微鏡)圖像。應注意發射奈米結晶係具有大約 2.5:1 縱橫比之量子棒。圖4展示該實例之經分離三元核/殼奈米結晶之 STEM(掃描 TEM)圖像。該圖像以 5 百萬放大倍數獲得。該奈米結晶沿 $(-2\ 1\ 0\ 0)$ 纖鋅礦軸成像。該圖像展示，該奈米結晶在奈米棒中心具有纖鋅礦晶格結構(如晶格條紋之波紋所證實)且該奈米棒末端具有立方(或閃鋅礦)晶格，如晶格條紋之定向所證實。對於該實例之核三元奈米結晶(因此無外殼)，亦獲得展示奈米結晶中心處之纖鋅礦過渡成奈米結晶表面之立方晶格(閃鋅礦)之晶格過渡的 STEM 圖像。

單一分子閃爍及反聚束量測

在實例 I-1 及 I-2 之三元核/殼奈米結晶上實施標準單一分子閃爍及反聚束量測。另外為比較之目的，亦量測了購自

Quantum Dot公司之先前工藝CdTe奈米結晶(80%量子產率)。對於兩種單一分子量測，按照標準程序在石英蓋玻片上產生極稀薄奈米結晶膜。使用尼康共焦顯微鏡(Nikon confocal microscope)藉由532 nm連續綠光雷射激發進行光學量測。藉由油浸物鏡(1.5 NA)將雷射激發聚焦於約400 nm之繞射限制光斑。經由同一物鏡收集樣品發射並以濾光器濾除532 nm光。隨後將發射引入矽雪崩光電二極體(SAPD)。藉由將SAPD輸出饋送至積分時間為1-30 ms/區段之TTL多頻道分析儀(multichannel scaler)來獲得螢光強度對時間迹線。用於激發所有奈米結晶(本發明及先前工藝二者)之雷射功率密度在約0.1-10 kW/cm²範圍內變化。使用具有50/50光束分離器及兩個單一光子計數SAPD之Hanbury-Brown and Twiss設備(R. Hanbury等人，Nature 177, 27 (1956))實施反聚束量測。將該兩個SAPD連接至時間-振幅轉換器之開始及停止輸入，其輸出儲存於時間相關光子計數卡中。

圖5A及5B給出實例I-1核/殼三元奈米結晶之螢光時間迹線之實例。對展示於圖5A中之數據，雷射功率密度係約1 kW/cm²(30 ms時間區段)，而對於圖5B之數據，雷射功率密度係約10 kW/cm²(10 ms時間區段)。可看出，該等三元奈米結晶具有約10分鐘之工作時間。實際上，該等三元奈米結晶關斷並非由於閃爍現象，而係由於光致漂白。因此該等具有良好光穩定特徵之三元奈米結晶具有達數小時之工作時間(對於1 kW/cm²激發密度)。亦證實在極快時間標

度上並不發生閃爍，乃由於對於短至1 ms之時間區段吾人獲得類似時間迹線。在10 kW/cm²之更高雷射功率激發密度時，圖5B展示三元點可具有約10分鐘之工作時間(若超過約10分鐘，則在10 kW/cm²之激發密度時所有三元點光致漂白)。來自實例I-2之三元點亦具有極長工作時間(>10分鐘)；而且其由於光致漂白而關斷。

作為對照，圖6展示雷射功率激發密度為10 kW/cm²時先前工藝CdTe奈米結晶之螢光時間迹線，其中收集時間區段係10 ms。圖6展示之時間迹線行為係文獻報導奈米結晶膜之典型，其中報導最長工作時間為約1分鐘。因此，與文獻中報導之先前工藝奈米結晶相比，本發明三元核/殼奈米結晶具有顯著不同之單一分子螢光間歇行為。

圖7A及7B分別給出實例I-1核/殼三元奈米結晶及先前工藝CdTe奈米結晶之代表性二階相關函數 $g^{(2)}(\tau)$ 。三元奈米結晶之相關函數展示在 $\tau=0$ 時之明顯反聚束行為。此對於本發明之奈米結晶而言尤其重要，因為其證明不閃爍行為係由於分離之奈米結晶。可看出，該等核/殼三元奈米結晶之輻射壽命(平均4-5 ns)顯著低於先前工藝CdTe奈米結晶之輻射壽命(平均20 ns)。比較而言，量子棒之輻射壽命(由反聚束量測得出)可在20-200 ns範圍內變化，而自組裝量子點之壽命在1-2 ns範圍內。對於實例I-2之三元核/殼奈米結晶，光致漂白問題導致難以使用反聚束量測推導輻射壽命。

量子產率量測

對由來自實例 I-1 及 I-2 之核/殼三元奈米結晶組成之緻密奈米結晶膜進行絕對量子產率量測(使用積分球)。對於 I-1 之情形，實施標準配體交換以移除 TOPO、HDA、及 TOP 配體且其僅用 HDA 替代。將 HDA 封端之奈米結晶濃甲苯分散液滴注於載玻片上。所得絕對量子產率係約 75%。比較而言，相應分散液之相對量子產率係約 80%。對於 I-2 之情形，實施配體交換以用吡啶取代生長配體。再次形成濃分散液(乙醇溶劑)並滴注於載玻片上。所得膜之絕對量子產率係約 40%，而相應分散液之量子產率係約 36%。在兩種情形下，在自溶液量測至之膜量測程序中量子產率並無降格(在實驗誤差範圍內)。比較而言，熟知典型奈米結晶在自溶液至膜程序中量子產率陡降至少 2 或 3 倍(Achermann 等人，Nano Lett 6, 1396 (2006))。

總之，實例 I-1 及 I-2 之核/殼三元奈米結晶表現不閃爍(工作時間超過數小時)、與自組裝量子點相似之極短輻射壽命(4-5 ns)、及在緻密奈米結晶磷光體膜中抵抗鄰近猝滅。

【圖式簡單說明】

圖 1A 及 1B 展示形成本發明在其合金組成中具有梯度之三元奈米結晶之一種方法的示意圖；

圖 2 展示本發明三元核/殼奈米結晶之示意圖，其中該三元核在其合金組成中具有梯度；

圖 3 展示本發明三元核/殼奈米結晶之 TEM 數據；

圖 4 展示本發明三元核/殼奈米結晶之 STEM 圖像；

圖 5A 及 5B 展示本發明三元核/殼奈米結晶之螢光時間曲線；

圖 6 展示代表先前工藝之習用奈米結晶之螢光時間曲線；且

圖 7A 及 7B 分別展示本發明核/殼三元奈米結晶與習用先前工藝奈米結晶之二級相關函數 $g^{(2)}(\tau)$ 。

【主要元件符號說明】

105	核/殼奈米結晶
110	二元半導體核
120	第一殼
125	三元半導體奈米結晶
130	三元表面區域
140	三元中心區域
145	三元核/殼奈米結晶
150	第二殼

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備三元半導體奈米結晶膠體溶液之方法，其包括提供二元半導體核；在該等二元半導體核上形成第一殼，該殼含有該等二元半導體核組份中的一者與當與二元半導體結合時將形成三元半導體之另一組份，藉此提供核/殼奈米結晶；及使該等核/殼奈米結晶退火以形成包含合金組成梯度之三元半導體奈米結晶。

六、英文發明摘要：

A method of making a colloidal solution of ternary semiconductor nanocrystals, includes providing binary semiconductor cores; forming first shells on the binary semiconductor cores containing one of the components of the binary semiconductor cores and another component which when combined with the binary semiconductor will form a ternary semiconductor, thereby providing core/shell nanocrystals; and annealing the core/shell nanocrystals to form ternary semiconductor nanocrystals containing a gradient in alloy composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種製備三元半導體奈米結晶膠體溶液之方法，其包含：
 - (a) 提供二元半導體核；
 - (b) 在該等二元半導體核上形成第一殼，該等第一殼包含該等二元半導體核組份中的一者與當與該二元半導體結合時將形成三元半導體之另一組份，藉此提供核/殼奈米結晶；及
 - (c) 使該等核/殼奈米結晶退火以形成包含合金組成梯度之三元半導體奈米結晶。
2. 如請求項1之方法，其進一步包含藉由在該等三元半導體奈米結晶上形成第二殼來形成三元核/殼奈米結晶。
3. 如請求項1之方法，其中該等二元半導體核包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。
4. 如請求項3之方法，其中該II-VI半導體材料包括CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或ZnTe。
5. 如請求項1之方法，其中該等第一殼包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。
6. 如請求項5之方法，其中該II-VI半導體材料包括CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或ZnTe。
7. 如請求項2之方法，其中該等第二殼包括二元或三元II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。
8. 如請求項7之方法，其中該二元或三元II-VI半導體材料包括ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnSeTe、或ZnTeS。

9. 如請求項1之方法，其中該退火係在介於250℃與350℃之間之溫度下進行。
10. 如請求項1之方法，其中該退火時間係10-60分鐘。
11. 如請求項2之方法，其進一步包含在形成該第二殼後之第二次退火。
12. 如請求項1之方法，其中該等三元半導體奈米結晶具有自中心處之纖鋅礦變至表面處之閃鋅礦之晶格結構。
13. 如請求項12之方法，其中該等三元半導體奈米結晶具有呈閃鋅礦晶格結構之第二殼。
14. 一種三元半導體奈米結晶，其包含：
 - (a) 在該奈米結晶中心之第一晶格結構及在該奈米結晶表面處不同於該第一晶格結構之第二晶格結構；及
 - (b) 形成於該奈米結晶中心與該奈米結晶表面之間之晶格過渡區域。
15. 如請求項14之三元半導體奈米結晶，其進一步包含形成於該三元半導體奈米結晶上具有第二晶格結構之一(多個)殼。
16. 如請求項14之三元半導體奈米結晶，其中該三元半導體奈米結晶具有一自該中心處之纖鋅礦變至該奈米結晶表面處之閃鋅礦之晶格結構。
17. 如請求項16之三元半導體奈米結晶，其進一步包含具有閃鋅礦晶格結構之一(多個)殼。
18. 如請求項14之三元半導體奈米結晶，其中該三元半導體奈米結晶包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。

19. 一種三元半導體奈米結晶，其包含：

(a) 在奈米結晶中心具有第一合金組成且在奈米結晶表面處具有不同於該第一合金組成之第二合金組成的三元半導體；及

(b) 形成於該奈米結晶中心與該奈米結晶表面之間之合金組成過渡區域。

20. 如請求項19之三元半導體奈米結晶，其進一步包含形成於該三元半導體奈米結晶上之一(多個)殼。

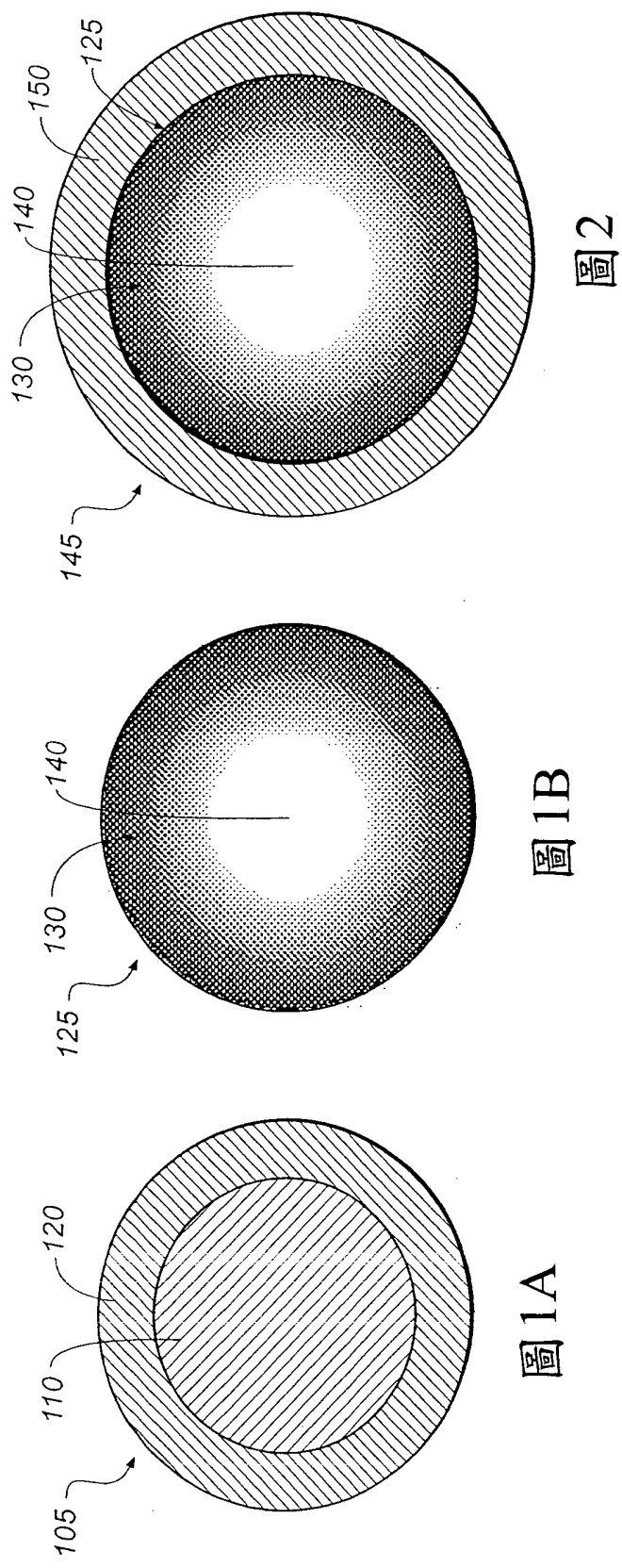
21. 如請求項19之三元半導體奈米結晶，其中該三元半導體奈米結晶包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。

22. 如請求項21之三元半導體奈米結晶，其中該半導體材料包括CdZnSe、CdZnS、InGaAs、或PbSeS。

23. 如請求項20之三元半導體奈米結晶，其中該(等)殼包括II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料。

24. 如請求項23之三元半導體奈米結晶，其中該殼係ZnSe、ZnSeS、或ZnSeS/ZnS。

十一、圖式：



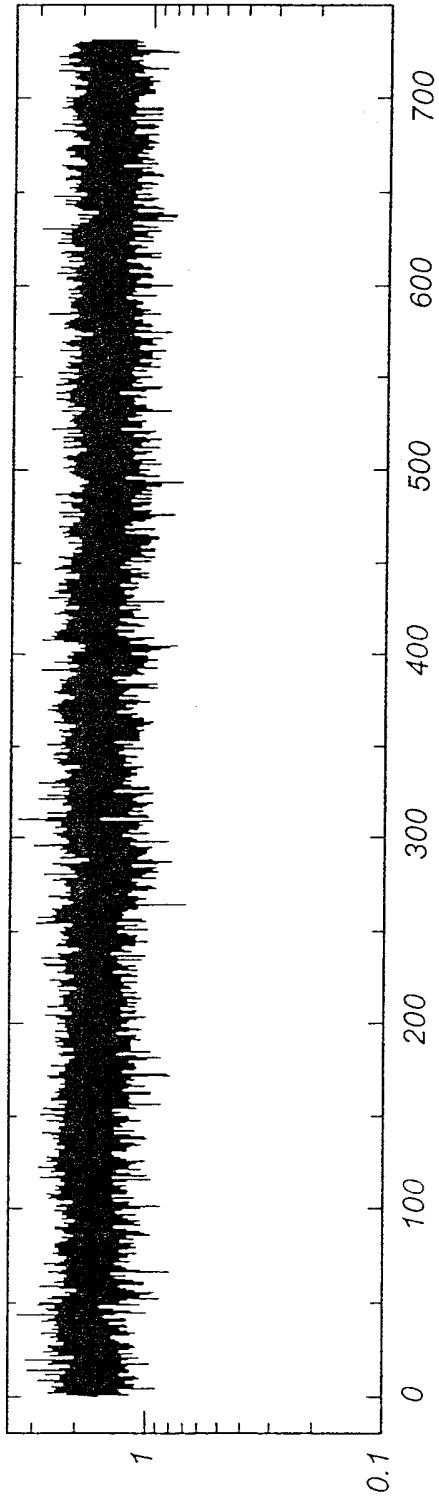


圖 5A

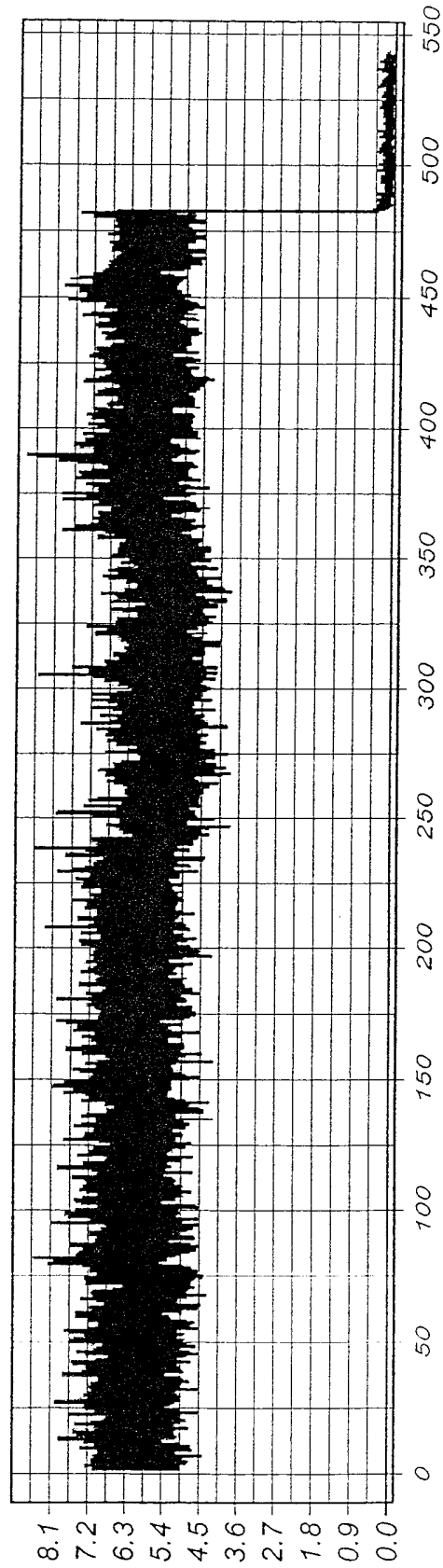


圖 5B

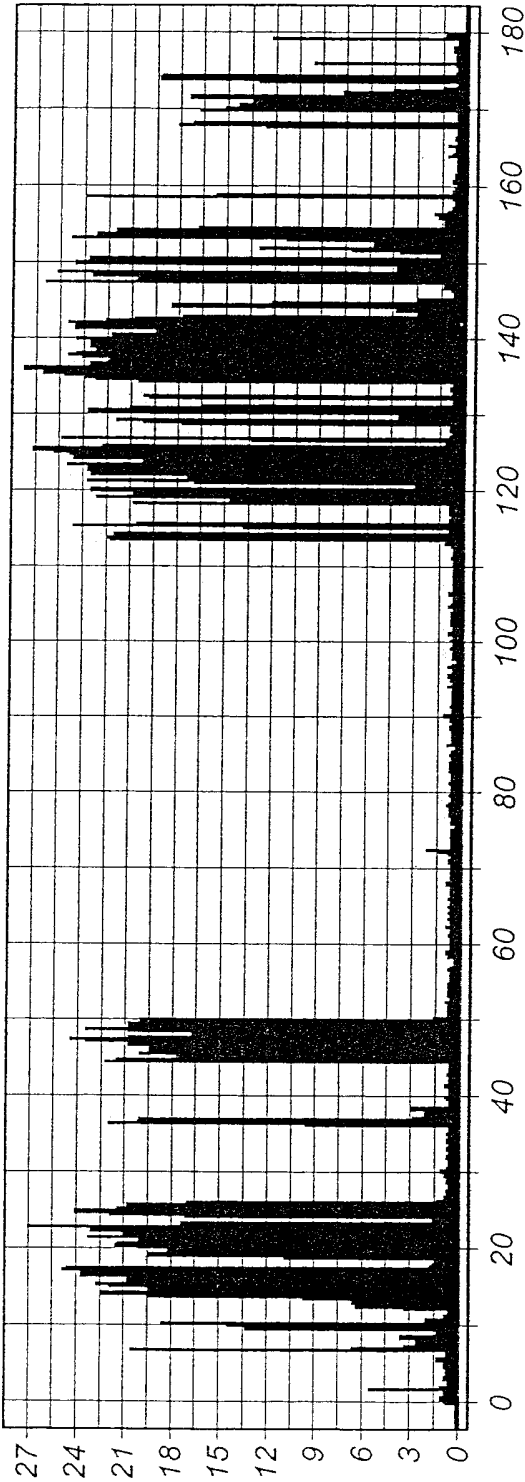


圖6

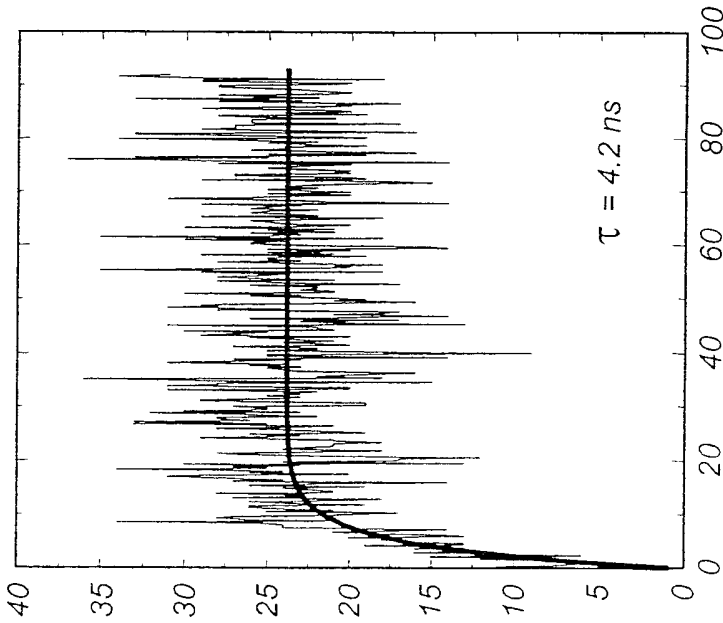


圖 7A

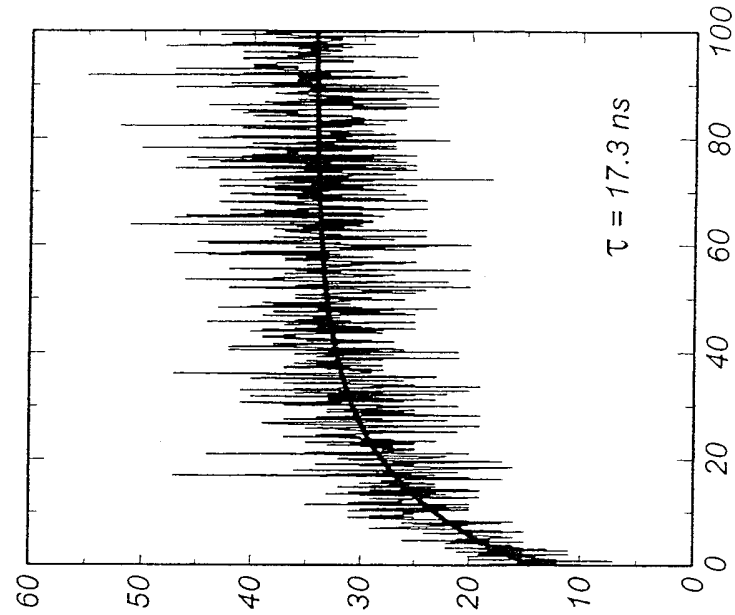


圖 7B

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

105 核/殼奈米結晶

110 二元半導體核

120 第一殼

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)