



(21) 申請案號：103122770

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(51) Int. Cl. : *H01L29/06 (2006.01)**H01L29/22 (2006.01)**B82Y30/00 (2011.01)**B82Y20/00 (2011.01)**B82B3/00 (2006.01)**B82Y40/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2013/07/01 美國

61/841,628

2013/12/30 美國

61/921,663

(71) 申請人：以色列耶路撒冷希伯來大學伊索研究發展有限公司 (以色列) YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM, LTD. (IL)

以色列

(72) 發明人：白尼 烏麗 BANIN, URI (IL)；夾國華 JIA, GUOHUA (CN)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 1199850C

審查人員：陳建仲

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：29 共 87 頁

(54) 名稱

膠態半導體金屬硫族化合物奈米結構及相關方法

(57) 摘要

本發明概言之係關於金屬硫族化合物奈米結構、其製備方法及使用方法。

This invention generally relates to metal chalcogenide nanostructures, methods for their preparation and methods of use.

指定代表圖：

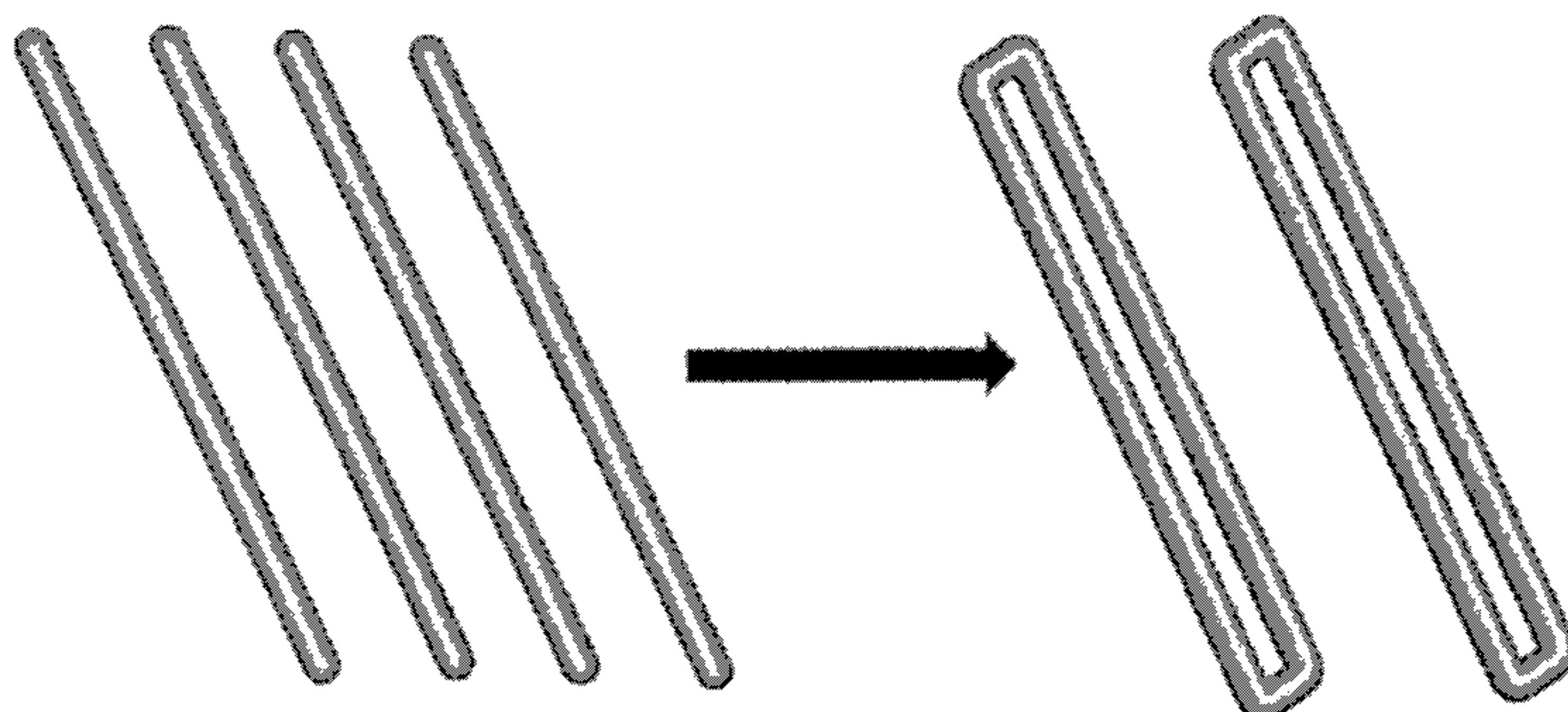


圖 1B



I689097

發明摘要

※ 申請案號：103122770

※ 申請日：103年7月1日

H01L 29/06 (2006.01)

H01L 29/22 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

※IPC 分類：

【發明名稱】

膠態半導體金屬硫族化合物奈米結構及相關方法

COLLOIDAL SEMICONDUCTOR METAL CHALCOGENIDE

NANOSTRUCTURES AND RELATED PROCESS

【中文】

本發明概言之係關於金屬硫族化合物奈米結構、其製備方法及使用方法。

【英文】

This invention generally relates to metal chalcogenide nanostructures, methods for their preparation and methods of use.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1B）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

108年7月23日修正本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

膠態半導體金屬硫族化合物奈米結構及相關方法

COLLOIDAL SEMICONDUCTOR METAL CHALCOGENIDE

NANOSTRUCTURES AND RELATED PROCESS

【技術領域】

本發明概言之係關於金屬硫族化合物奈米結構、其製備方法及使用方法。

【先前技術】

通常將半導體奈米棒視為準一維(1D)系統。其相較於其對應物球形量子點表現線性極化發射、降低之雷射臨限及改良之電荷傳遞。膠態半導體奈米棒之當前研究主要基於鎘硫族化合物系統，此乃因其具有易合成性。

然而，製作具有受控縱橫比之準-1D鋅硫族化合物奈米晶體仍係挑戰。研發此等奈米晶體極為重要，此乃因經由此策略產生之無鎘(或「綠色」)鋅硫族化合物奈米棒之可用性為用於例如光學器件、光催化、電子裝置及生物標記中之生態友好型組件提供合意之平臺。

選擇性單體附著及粒子聚結係準-1D膠態奈米晶體之最重要之生長機制。一方面，奈米晶體之不同小面之生長速率係藉由該等小面之內部生長行為或小面與有機表面活性劑分子之間之結合能來確定。因此，單體比其他更快地附著至高能小面，從而導致形成伸長奈米結構。另一方面，奈米棒可藉由共對準及聚結自分離之個別結構單元經由定向附著製程產生。

相較於已經過深入研究之鎘硫族化合物奈米棒(CdS、CdSe及

CdTe)，鋅硫族化合物奈米棒(ZnS、ZnSe及ZnTe)由於其合成困難而幾乎未經過研究，該困難與未必與各向異性生長相容之不同晶體結構之穩定性有關。在三辛基磷(TOP)/氧化三辛基磷(TOPO)溶劑中存在作為表面活性劑之膦酸時，引晶生長方法產生具有極佳大小分佈及受控縱橫比之CdSe/CdS量子棒[1-3]。然而，嘗試使用此方法來合成準-1D鋅硫族化合物奈米棒未獲成功，從而導致具有差大小分佈之多晶或多足形鋅硫族化合物奈米粒子[4-9]。

已證明同時用作表面活性劑配體與溶劑之烷基胺而非TOP/TOPO因烷基胺配體與鋅離子之間之更佳相容性而更適於合成鋅硫族化合物奈米棒[10-14]；但尚未達成對奈米棒之直徑之控制。在該等情況下，有機前體之熱分解產生少量ZnSe及ZnS球形量子點。代替採用單體附著生長機制，所產生之個別量子點共對準並聚結成伸長奈米線。然而，所產生奈米線之直徑大多低於3 nm [11-12, 15-20]，表明難以避免由烷基胺施加之對鋅硫族化合物奈米棒之寬度控制限制。

最近，Achraya等人[21]報導經由片段化合成金屬Mn²⁺摻雜之ZnSe 1D奈米棒。離子摻雜之1D奈米棒生長涉及利用奈米線前體之(粗製)試樣及快速流入熱溶液中。

參考文獻

[1] Carbone, L.; Nobile, C.; Giorgi, M. D.; Sala, F. D.; Morello, G.; Pompa, P.; Hytch, M.; Snoeck, E.; Fiore, A. F.; Franchini, I. R.; Nadasan, M.; Silvestre, A. F.; Chiodo, L.; Kudera, S.; Cingolani, R.; Krahne, R.; Manna, L. Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Lett.* **7**, 2942-2950 (2007).

[2] Talapin, D. V.; Nelson, J. H.; Shevchenko, E. V.; Aloni, S.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P. Seeded growth of highly luminescent

CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Lett.* **7**, 2951-2959 (2007).

[3] Sitt, A., Salant, A., Menagen, G., Banin, U. Highly emission nano rods-in-rod heterostructures with strong linear polarization. *Nano Lett.* **11**, 2054-2060 (2011).

[4] Li, L. S., Pradhan, N., Wang, Y. J., Peng, X. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. *Nano.Lett.* **4**, 2261-2264 (2004).

[5] Li, Y. C., Li, X. H., Yang, C. H., Li, Y. F. Ligand-controlling synthesis and ordered assembly of ZnS nanorods and nanodots. *J. Phys. Chem. B* **108**, 16002-16011 (2004).

[6] Cozzoli, P. D.; Manna, L.; Curri, M. L.; Kudera, S.; Giannini, C.; Striccoli, M.; Agostiano, A. Shape and phase control of colloidal ZnSe nanocrystals. *Chem. Mater.* **17**, 1296-1306 (2005).

[7] Yao, T. T.; Zhao, Q.; Qiao, Z.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Chi, C.; Yang, J. Chemical synthesis, structural characterization, optical properties, and photocatalytic activity of ultrathin ZnSe nanorods. *Chem. Eur. J.* **17**, 8663-8670 (2011).

[8] Jiang, F.; Li, Y.; Ye, M.; Fan, L.; Ding, Y.; Li, Y. Ligand-tuned shape control, oriented assembly, and electrochemical characterization of colloidal ZnTe nanocrystals. *Chem. Mater.* **22**, 4632-4641 (2010).

[9] Fanfair, D. D., Korgel, B. A. ZnE (E = S, Se, Te) nanowires grown by the solution-liquid-solid mechanism: importance of reactant decomposition kinetics and the solvent. *Cryst. Growth Des.* **8**, 3246-3252 (2008).

[10] Pradhan, N., Efrima, S. Supercrystals of uniform nanorods and nanowires, and the nanorod-to-nanowire oriented transition. *J. Phys. Chem. B***108**, 11964-11970 (2004).

[11] Acharya, S., Efrima, S. Two-dimensional pressure-driven nanorod-to-nanowire reactions in langmuir monolayers at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.***127**, 3486-3490 (2005).

[12] Panda, A. B., Acharya, S., Efrima, S. Ultranarrow ZnSe nanorods and nanowires: structure, spectroscopy, and one-dimensional properties. *Adv. Mater.***17**, 2471-2474 (2005).

[13] Deng, Z. T.; Tong, L.; Flores, M.; Lin, S.; Cheng, J. X.; Yan, H.; Liu, Y. High-quality manganese-doped zinc sulfide quantum rods with tunable dual-color and multiphoton emissions. *J. Am. Chem. Soc.***133**, 5389-5396 (2011).

[14] Zhang, J., Sun, K., Kumbhar, A., Fang, J. Y. Shape-control of ZnTe nanocrystal growth in organic solution. *J. Phys. Chem. C***112**, 5454-5458 (2008).

[15] Zhang, Y. J., Xu, H. R., Wang, Q. B. Ultrathin single crystal ZnS nanowires. *Chem. Commun.***46**, 8941-8943 (2010).

[16] Chin, P. T. K.; Stouwdam, J. W.; Janssen, R. A. J. Highly luminescent ultranarrow Mn doped ZnSe nanowires, *Nano Lett.***9**, 745-750 (2009).

[17] Deng, Z.; Yan, H.; Liu, Y.; Controlled colloidal growth of ultrathin single-crystal ZnS nanowires with a magic-size diameter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8695-9698 (2010).

[18] Zhu, G.; Zhang, S.; Xu, Z.; Ma, J.; Shen, X. Ultrathin ZnS single crystal nanowires: controlled synthesis and room-temperature

ferromagnetism properties, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15605-15612 (2011).

[19] Hou, L.; Zhang, Q.; Ling, L.; Li, C. X.; Chen, L.; Chen, S. Interfacial fabrication of single-crystalline ZnTe nanorods with high blue fluorescence, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10618-10621 (2013).

[20] Jia, G.; Sitt, A.; Hitin, G. H.; Hadar, I.; Bekenstein, Y.; Amit, Y.; Popov, I.; Banin U. Couples of colloidal semiconductor nanorods formed by self-limited assembly, *Nature Mater.* **13**, 301-307 (2014).

[21] Acharya S.; Sarkar, S.; Pradhan, N. Material diffusion and doping of Mn in wurtzite ZnSe nanorods, *J. Phys. Chem. C* **117**, 6006-6012 (2013).

[22] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. J. *Am. Chem. Soc.* **125**, 12567-12575 (2003).

【發明內容】

基於高品質鋅硫族化合物之奈米結構(例如，奈米棒)係合意的，此乃因其一方面提供具有經改良且獨特之電光特性(例如經改良之電荷載體傳遞、降低之雷射臨限及極化光致發光且波長可藉由奈米棒之尺寸且特定而言藉由其直徑經由量子侷限效應調節)之準-1D奈米晶體，且另一方面，因其毒性較小或無毒，因此其使得能夠在諸如光學器件、顯示器、照明、太陽能、光催化及生物標記等多種應用中進行「綠色」使用。

然而，合成困難已阻礙了達成高品質非球形鋅硫族化合物奈米結構之途徑，此乃因習用合成途徑(例如單體附著或聚結導致)具有差品質(例如寬大小分佈、寬形狀分佈、多晶奈米棒及多態奈米粒子)或不可控(單一)縱橫比之奈米晶體。此部分地歸因於鋅硫族化合物奈米晶體之不同晶體結構的穩定性，該等鋅硫族化合物奈米晶體未必與形

成量子棒所需各向異性生長相容。

本發明之發明者已廣泛地研發出產生具有受控特性之高品質準-1D 鋅硫族化合物奈米棒及高品質 2-D 鋅硫族化合物四邊形奈米結構「奈米棒耦合件」之方法。兩種鋅硫族化合物奈米棒之合成方法皆以合成超薄奈米線開始。一方面，藉由清潔純化所得超薄奈米線以去除所有未反應之單體，從而使得能夠藉由自熟化製程經由熱活化擴散產生具有受控縱橫比之奈米棒；且另一方面，若將鋅及硫族元素前體有意地添加至反應溶液中，或若粗製奈米線溶液未經純化，則將反應溶液逐漸加熱至升高溫度(例如 280°C)經由每兩個奈米線組件之末端小面上之雙晶生長產生鋅硫族化合物四邊形奈米結構之高度合意且獨特之結構。

本發明之新穎製程允許自各別奈米線合成鋅硫族化合物奈米棒及奈米棒耦合件。

不希望受限於理論，用於製造亦可用作用於產生奈米棒耦合件之前體之鋅奈米棒的方法涉及鋅硫族化合物奈米線之質量再分佈以提供奈米棒；質量分佈係藉由熱活化之材料擴散誘導。質量再分佈(在本文中可與質量/材料擴散互換使用)可為離子間過程或離子內過程。

如所進一步證明，可施加該新穎方法以產生大範圍及眾多種之鋅硫族化合物奈米結構，包括 ZnS、ZnSe 及 ZnTe，表明此策略係通用的且可對於經由膠態合成來合成其他準-1D 及 2D 奈米結構具有指導性。

本發明者亦已能夠將本發明之鋅硫族化合物奈米結構轉化成其他金屬硫族化合物奈米結構，從而向自前體鋅奈米結構有效製造金屬硫族化合物奈米結構提供機會。

因此，本發明一般地提供選自奈米棒及四邊形奈米結構(在本文中亦稱為奈米棒耦合件)之鋅硫族化合物奈米結構。

在一些實施例中，奈米棒及四邊形奈米結構係自相應奈米線製造。在其他實施例中，四邊形鋅奈米結構係自本發明之鋅奈米棒製造。

用於製備鋅硫族化合物奈米棒之本發明製程一般地繪示於圖**1A**中且用於自本發明之奈米棒或自相應奈米線製備金屬(例如鋅)硫族化合物四邊形奈米結構一般地繪示於圖**1B**中。

用於本發明製程中之奈米線通常為如下文所進一步揭示之超薄奈米線，其可藉由直接合成獲得或可以自商業來源獲得時狀態使用。根據本發明製程使用之奈米線在本文中通常稱為「前體奈米線」。在一些實施例中，奈米線係在製備本發明之奈米棒或奈米結構前立即製備，或可預先製備並在合成介質中成熟。

在一些實施例中，在使用奈米線前，將包含奈米線之介質純化，例如，去除過量或殘餘量之單體前體，以提供不含或實質上不含前體單體之奈米線溶液。

本文所用「*單體前體*」或「*單體*」係用於製造奈米線之前體。該等單體可在(1) 含有鋅與硫族元素兩者之單一來源單體(例如二乙基二硫代胺基甲酸鋅)及(2) 含有鋅前體及硫族元素前體之單體中選擇。

鋅前體可選自氮化鋅、氯化鋅、乙酸鋅、氧化鋅、二甲基鋅、硬脂酸鋅、油酸鋅及磷酸鋅化合物。硫族元素前體可選自硫族元素、硒脲、硫醇、雙(三甲基矽基)硫化物、三辛基磷-硫族化合物、三丁基磷-硫族化合物、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 、胺-硫族化合物及烯烴-硫族化合物。

在一些實施例中，單體係在鋅前體及硫族元素前體中選擇。

在一些實施例中，純化步驟可包括將奈米線沈澱並再分散於新鮮溶液(例如氯仿、甲苯及醇(例如甲基或乙醇))中。在一些實施例

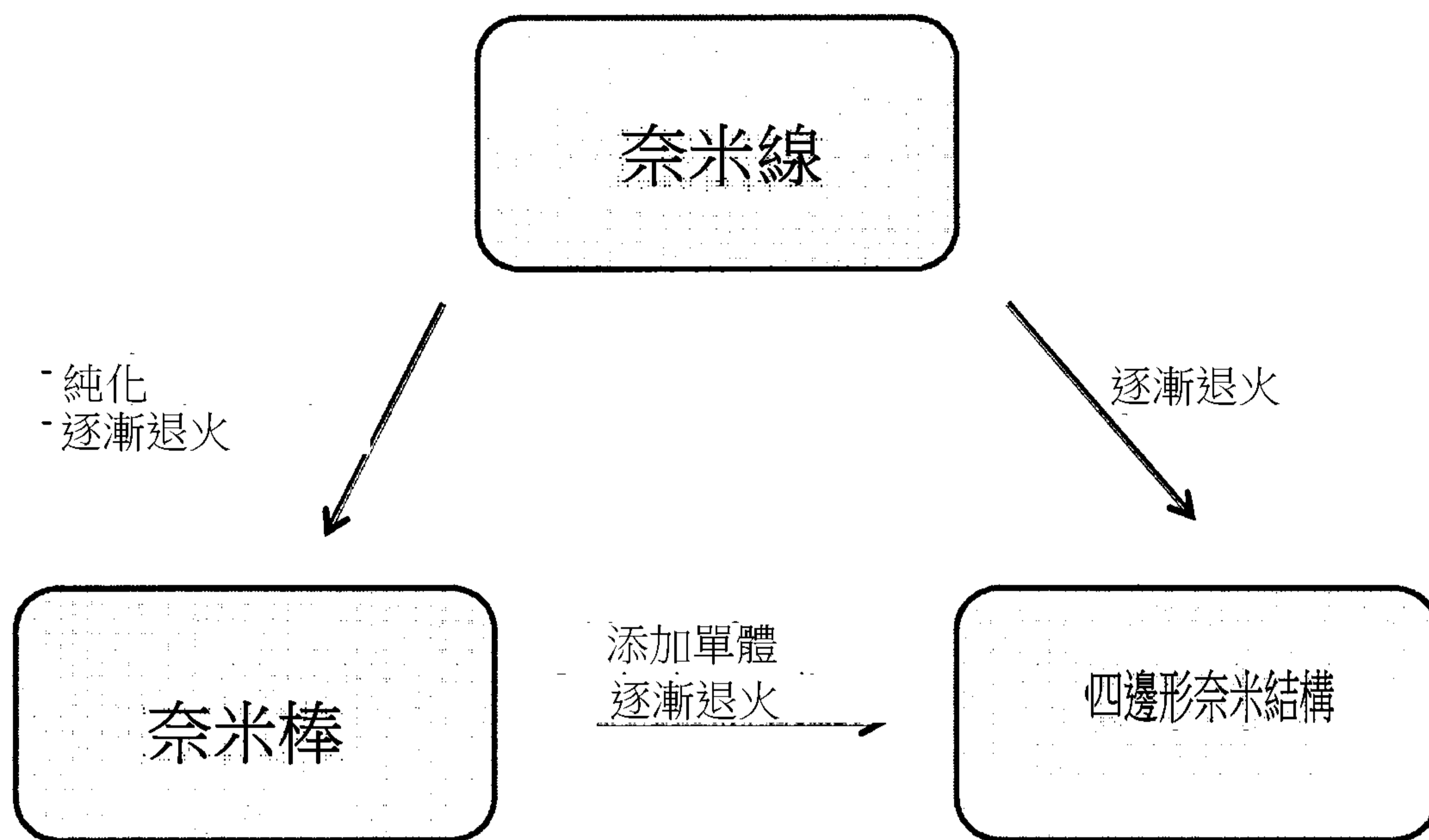
中，該純化步驟可實施若干次。在其他實施例中，純化步驟可以一式兩份、一式三份或一式四份實施。其中在純化後含有奈米線之介質通常為有機溶劑。根據一個實例，純化係以下方式來實施：藉由向其中生長奈米線之介質中引入能夠完全溶解前體材料(產生奈米線所需金屬硫族化合物前體或單體，如本文中所詳述)之有機溶劑，將該介質離心以自有機介質分離奈米線且將奈米線重複洗滌例如兩次、三次等，以去除儘可能多的前體，以提供不含或實質上不含前體之奈米線介質。

或者，純化步驟可藉由任一其他用於達成單體前體之量之完全消除或減少之手段實施。純化步驟可減少50%或60%或70%或80%或90%或95%或98%或99%之單體前體。

在一些實施例中，在純化步驟後，奈米線介質包含0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%更高之單體前體。

奈米線溶液或介質(作為用於製備本發明之奈米棒或四邊形奈米結構之前體溶液)可經處理，隨後進行逐漸退火步驟，從而產生本發明之奈米棒或奈米結構。處理步驟可涵蓋以下中之一或多者：分散、溶解、純化、沈澱及再分散於清潔溶劑(介質)或另一溶劑中；蒸發溶劑；添加化學試劑或配體；交換配體(附著至奈米線)及其任一組合。

現在參考以下**方案1**，其提供用於本發明之製程及產品之一般且非限制之方案。



方案1

將經如上純化或未純化(即含有一定量之前體單體)之奈米線溶液逐漸退火以提供本發明之奈米棒或本發明之四邊形奈米結構。不希望受限於理論，在單體不存在下，即當奈米線溶液不含單體時，奈米線逐漸退火生成受控質量再分佈並形成奈米棒，如圖1A中所繪示。控制質量再分佈之能力消除或實質上消除奈米線之片段化。當在前體單體存在下、即在「原樣(as is)」奈米線溶液(未純化)上發生奈米線逐漸退火時，其產生奈米線之融合或耦合或雙晶並形成四邊形奈米結構。

本發明之四邊形奈米結構之大小及最終形狀可能不僅取決於反應條件及所用具體金屬(例如，鋅)硫族化合物，且亦取決於起始材料之初始形態，如圖1B中所繪示。如下文將進一步證明，當自奈米線溶液製備四邊形奈米結構時，將自兩條奈米線之融合形成四邊形骨架，且因此源於奈米線之四邊形結構之兩條邊將實質上維持奈米線之形態(長度及寬度)。或者，如方案1中所示，四邊形奈米結構可自本發明之奈米棒製備，在此情況下，源於奈米棒之兩條四邊形邊將實質上維持奈米棒之形態(長度及寬度)。

鑒於上述情況，顯然，四邊形結構不僅可自鋅硫族化合物產生，且亦可自其他金屬硫族化合物產生，如下文所進一步揭示及例示。

除非另外明確指代具體金屬種類，否則本文所用術語「**金屬硫族化合物**」係指金屬與硫、硒或碲或鈾之化合物。實例性金屬包括 Ga、In、Ti、Sn、Pb、Bi、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、Os、Mn、Tc、Re、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Sc及Y。金屬硫族化合物可選自CdS、CdSe、Sn₂S₆、Sn₂Se₆、In₂Se₄、In₂Te₃、Ga₂Se₃、CuInSe₂、Cu₇S₄、Hg₃Se₄、Sb₂Te₃、ZnS、ZnSe、ZnTe、AgS、AgSe、AgTe、Cu₂S、Cu₂Se、CuInS₂、PbS、PbSe、PbTe、ZnS、ZnSe及ZnTe。

在一些實施例中，金屬係選自Cd、Cu、Ag及Pb。因此，金屬硫族化合物係選自Cd-硫族化合物、Cu-硫族化合物、Ag-硫族化合物及Pb-硫族化合物。

在一些實施例中，金屬硫族化合物係鋅硫族化合物。鋅硫族化合物可選自ZnS、ZnSe及ZnTe。

因此，本發明提供產生選自具有經改良特性(如上文所揭示)之奈米棒及四邊形奈米結構之金屬(例如，鋅)硫族化合物奈米結構的製程，該製程包含在允許該等奈米線之質量再分佈或質量擴散或該等奈米線之融合(耦合或雙晶)之介質中(且在條件下)對超薄奈米線試樣進行加熱/退火。

在一些實施例中，製備鋅硫族化合物奈米棒之製程包含在允許質量再分佈或質量擴散之條件下使包含奈米線之介質逐漸退火，以由此形成該等奈米棒；該等奈米棒係經由受控質量分佈且不經由將奈米線片段化或截斷成複數個奈米棒來形成。

在一些實施例中，製備鋅硫族化合物奈米棒之製程包含：

-使介質中之奈米線試樣逐漸退火，該介質不含或實質上不含或含有相對於原始單體濃度不超過5%之量之奈米線單體；

以由此將該介質中之該等奈米線轉換成各別奈米棒。

在一些實施例中，該製程包含獲得介質中之奈米線試樣及在實現逐漸退火前純化該試樣之步驟。

因此，本發明提供製備鋅硫族化合物奈米棒之製程，該製程包含：

-獲得介質中之奈米線，

-純化該介質以使該介質不含單體材料或將單體之濃度降低至低於原始單體濃度之5%；及

-使該介質逐漸退火；

以由此將該介質中之該等奈米線轉換成各別奈米棒。

在其他實施例中，該製程包含：

-獲得由液體介質中之奈米線(例如，鋅硫族化合物奈米線)及至少一種胺化合物組成之溶液；及

-在允許於該奈米線溶液中之材料擴散/質量再分佈之條件下使該溶液逐漸退火；

以由此將該溶液中之該等奈米線轉換成該等各別奈米棒。

本文所用表達「**相對於原始單體濃度不超過5%之量之奈米線單體**」或其任一語言變化形式係指用於製備金屬奈米線之奈米線單體(亦稱作「**金屬硫族化合物單體**」或「**單體**」)之量係最初用於製備單體中之前體之原始量之至多5%。倘若奈米線單體之原始量未知，則單體之量可計算視為可忽略的或不存在單體量。

在製備用於製備本發明之奈米棒及奈米結構之製程中之奈米線之製程中，所用奈米線單體可為(1) 含有鋅與硫族元素兩者之單一來源單體(例如二乙基二硫代胺基甲酸鋅)及/或(2) 含有鋅前體及硫族元

素前體之單體。

鋅前體可選自氮化鋅、氯化鋅、乙酸鋅、氧化鋅、二甲基鋅、硬脂酸鋅、油酸鋅及磷酸鋅化合物。硫族元素前體可選自硫族元素、硒脲、硫醇、雙(三甲基矽基)硫化物、三辛基磷-硫族化合物、三丁基磷-硫族化合物、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 、胺-硫族化合物及烯烴-硫族化合物。

在一些實施例中，倘若包含奈米線之溶液視為實質上不含單體或經純化為實質上不含單體，則其通常含有(未經純化或在純化後)不超過原始單體濃度之5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%或0.1%。

在其他實施例中，已藉由純化其中製造奈米線之介質以去除所有前體單體來製備由奈米線組成之溶液。

胺化合物可為在烷基胺、油胺(例如，包含一或多個雙鍵)及炔基胺(例如，包含一或多個三鍵)中選擇之任何胺。在一些實施例中，奈米線含於或包含於亦含有至少一種烷基胺之溶液中。

烷基胺可在 C_2 - C_{25} 烷基胺、 C_{10} - C_{25} 烷基胺、 C_{15} - C_{25} 烷基胺、 C_{20} - C_{25} 烷基胺中選擇，亦可選自單烷基胺、二烷基胺及三烷基胺。在一些實施例中，烷基胺係選自 C_2 - C_{25} 烷基胺。在一些實施例中，烷基胺係選自 C_{10} - C_{25} 烷基胺。在一些實施例中，烷基胺係選自 C_{15} - C_{25} 烷基胺。在一些實施例中，烷基胺係選自 C_{20} - C_{25} 烷基胺。在一些實施例中，烷基胺係選自 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 、 C_{20} 、 C_{21} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{24} 及 C_{25} -烷基胺。倘若烷基胺係二烷基胺或三烷基胺，即在其中胺之氮(N)原子分別共價結合至兩個烷基或三個烷基之情況下，每一烷基可相同或可不相同且每一者可在上述烷基鏈中選擇。例如，二烷基可具有兩條 C_9 烷基鏈，或一者係 C_9 烷基且另一者係 C_{25} 烷基。換言之，

「C₂-C₂₅烷基胺」定義具有在C₂與C₂₅之間之碳原子之碳鏈的單烷基胺、或其中兩個烷基中之每一者在C₂至C₂₅烷基中獨立地選擇之二烷基胺、或其中三個烷基中之每一者在C₂至C₂₅烷基中獨立地選擇之三烷基胺。

胺化合物可選自十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)、十八烷基胺(ODA)、油酸(OA)、癸胺、二辛基胺、辛胺、油胺、三丁胺、三己胺及三辛胺。

在一些實施例中，胺化合物係油胺。

本文所用術語「溶液」或「介質」係指至少一種溶劑(通常為選自烷基胺之有機溶劑)與一定量之本發明之奈米線、奈米棒或奈米結構之液體組合。倘若認為溶液由奈米線、奈米棒或奈米結構組成，則認為其含有於至少一種溶劑(為液體介質)中之奈米線、奈米棒或奈米結構。

不同於諸如業內[21]所揭示製程等製程(其涉及在高溫(例如，260-300°C)下且藉由快速注射將奈米線添加至烷基胺中)，本發明之製程涉及在室溫下將奈米線添加至烷基胺中。根據本發明之製程，以5°C/分鐘與30°C/分鐘之間之速率將奈米線溶液(例如，在一些實施例中作為奈米線於至少一種類型之烷基胺中之混合物，視情況經脫氣)逐漸加熱至100至120°C範圍內或如本文所進一步揭示之溫度。在達到最大溫度後，使混合物維持一段時間(例如，數分鐘至1小時)，之後以5°C/分鐘至30°C/分鐘之速率使溫度增加至250與325°C範圍內之溫度。

組合在室溫下而非在高溫下混合奈米線與烷基胺之步驟與逐漸退火的本發明製程提供穩定奈米棒並防止奈米線及奈米棒降格或片段化。當在涉及快速注射奈米線之條件下實施該製程時，發生片段化。本發明之奈米棒並非片段化奈米線。

在其他實施例中，製備本發明奈米棒之製程可進一步包含圍繞

鋅硫族化合物奈米棒形成塗層或殼之步驟；該塗層或殼由此產生核/殼或核/多殼奈米結構，其中該核係鋅硫族化合物奈米棒且該殼係由可或可不包含鋅之材料構成。

多殼可包含1至10個或1至5個或3個或2個殼。殼之厚度可在約1個單層至50個單層範圍內。殼之厚度可在約0.3 nm至約6 nm範圍內。

在一些實施例中，本發明之核/殼或多殼奈米結構中之殼材料可在任何半導體材料中選擇。半導體殼之材料可為II-VI、IV-VI₂、III-V、IV-VI、I₂-VI或I-III-VI₂半導體或其組合。例如，殼材料可選自ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、CdS、CdSe、CdTe、CdO、HgS、HgSe、HgTe、TiO₂、SiO₂、GaAs、GaP、GaAs、GaSb、GaN、InAs、InP、InSb、AlAs、AlP、AlSb、PbS、PbSe、PbTe、PbO、Cu₂S、Cu₂Se、CuInS₂、CuInSe₂、其合金及其混合物。

在一些實施例中，殼係另一Zn-硫族化合物材料。在一些實施例中，殼材料係選自ZnTe、ZnSe、ZnS、其合金及其混合物之材料。

在一些實施例中，核/殼系統係選自ZnSe/ZnS、ZnTe/ZnSe、ZnTe/ZnSe/ZnS及其合金之棒。

在一些實施例中，核/殼系統係選自ZnTe/CdS、ZnSe/CdS。

在一些實施例中，核/多殼棒係選自ZnTe/CdS/ZnS、ZnSe/CdS/ZnS及ZnSe/CdSe/CdS。

如業內已知，圍繞本發明奈米棒形成塗層或殼之製程可選自殼材料前體之緩慢添加或連續離子層吸附及反應(SILAR) [22]或引晶生長方法[1, 2]。

在一些實施例中，將包含鋅硫族化合物奈米棒之介質進一步用於產生本發明之四邊形奈米結構。

在一些實施例中，該製程進一步包含：

- 用一定量之用於製備如本文所揭示奈米線之單體處理包含奈米

棒之介質；及

- 使包含奈米棒及單體之介質逐漸退火；

以由此將介質中之奈米棒轉換成四邊形奈米結構。

在一些實施例中，單體可為含有鋅與硫族元素兩者之單一來源，例如二乙基二硫代胺基甲酸鋅，及/或單體可經選擇以構成鋅前體與硫族元素前體兩者。

在一些實施例中，鋅前體可選自氮化鋅、氯化鋅、乙酸鋅、氧化鋅、二甲基鋅、硬脂酸鋅、油酸鋅及膦酸鋅化合物。硫族元素前體可選自硫族元素、硒脲、硫醇、雙(三甲基矽基)硫化物、三辛基膦-硫族化合物、三丁基膦-硫族化合物、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 、胺-硫族化合物烯烴-硫族化合物)。

在一些實施例中，單體係在含有鋅與硫族元素(如上文所定義)兩者之單一來源單體及鋅前體與硫族元素前體(每一者如所定義)之混合物中選擇。

在一些實施例中，奈米棒係本發明之鋅硫族化合物奈米棒。

在其他實施例中，奈米棒係根據業內已知之程序(例如[21])製備之鋅硫族化合物奈米棒。

在一些實施例中，添加至包含奈米棒之介質中之用於製備如本文所詳述之奈米線之單體的量等於或小於奈米棒之量。在其他實施例中，單體:奈米棒之比率在1:1與1:6之間。在其他實施例中，所添加單體對奈米棒之比率係1:1、1:2、1:3、1:4、1:5或1:6 (單體:奈米棒)。在其他實施例中，單體:奈米棒之比率在1:1與1:3之間。在其他實施例中，單體:奈米棒之比率在1:2與1:3之間。

或者，奈米結構可藉由使包含鋅硫族化合物奈米線及一定量之單體(即未純化奈米線溶液，如上文所揭示)之介質逐漸退火以將奈米線轉換成四邊形奈米結構來製備。

因此，在此等實施例中，本發明包含：

-獲得包含奈米線及單體之溶液；及

-使該溶液逐漸退火以由此將介質中之奈米棒轉換成四邊形奈米結構。

用於製造奈米棒及奈米結構之為本發明製程中之前體的「奈米線」可為在金屬硫族化合物(例如，鋅硫族化合物)中選擇之材料。奈米線通常超薄，即具有小於2.5 nm或在一些實施例中小於5 nm之直徑。在一些實施例中，奈米線之直徑在1 nm與2.5 nm之間。在其他實施例中，直徑在2.5 nm與5 nm之間。

奈米線通常具有在奈米至微米範圍(0.015 μm 至50 μm)內之長度。奈米線之平均長度可高於15 nm。

在一些實施例中，平均長度高於30 nm。在一些實施例中，平均長度高於100 nm。在一些實施例中，平均長度高於500 nm。在其他實施例中，平均長度高於1 μm 。在一些實施例中，平均長度高於10 μm 。在其他實施例中，平均長度高於50 μm 。

在一些實施例中，平均長度係15 nm至1000 nm。

奈米線之縱橫比通常較大。在一些實施例中，奈米線可具有高於4之縱橫比(長度/直徑)。在一些實施例中，奈米線可具有高於12之縱橫比(長度/直徑)。在一些實施例中，奈米線具有高於50之縱橫比(長度/直徑)。在其他實施例中，奈米線可具有高於100之縱橫比。在其他實施例中，奈米線可具有在50與200之間之縱橫比。

在一些實施例中，奈米線之縱橫比係自其產生之奈米棒之縱橫比之50倍。在一些實施例中，奈米線之縱橫比係自其產生之奈米棒之縱橫比之10倍。在一些實施例中，奈米線之縱橫比係自其產生之奈米棒之縱橫比之5倍。在一些實施例中，奈米線之縱橫比係自其產生之奈米棒之縱橫比之3倍。

在一些實施例中，奈米線具有在15 nm至50 μm 範圍內之平均長度及在1 nm至2.5 nm範圍內之平均直徑。

在一些實施例中，鋅硫族化合物奈米線具有在15 nm至1000 nm範圍內之平均長度及在1 nm至2.5 nm範圍內之平均寬度。

在一些實施例中，奈米線可與表面配體(通常為有機配體)締合(經其塗覆)。在一些實施例中，每一前體奈米線部分地或完全地經複數個以非限制性方式選自以下之配體塗覆：三辛基膦(TOP)、三丁基膦(TBP)、氧化三辛基膦(TOPO)、十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)、十八烷基胺(ODA)、癸胺、二辛胺、辛胺、油胺、三丁胺、三己胺、三辛基胺、油酸(OA)、十二烷基膦酸(DDPA)、十三烷基膦酸(TDPA)、十八烷基膦酸(ODPA)、己基膦酸(HPA)及硫醇。

溶液中之奈米線之逐漸退火係在允許形成奈米棒之介質中在適當溫度下實施。允許形成奈米棒之介質通常為包含奈米線、適當溶劑與視情況適當配體及/或化學試劑之生長溶液(或介質)。在一些情況下，配體溶液亦用作溶劑溶液。生長溶液可為如所獲得之奈米棒試樣之介質。

在一些實施例中，前體奈米線係以粉末形式獲得，因此，包含其之試樣可在退火步驟前分散於生長溶液中。在一些實施例中，包含前體奈米線之試樣可在逐漸退火步驟前沈澱並再分散至生長溶液中。

生長溶液提供奈米線且亦可提供經設計用於在奈米棒合成期間輔助質量再分佈以及用於輔助將奈米線分散及溶解於生長溶液中之配體。

通常且不希望受限於理論，質量再分佈之促進及因此奈米棒之形成一般係藉由使用輕輕附著至前體奈米線之配體來達成。通常，弱附著配體係包含碳質(有機)尾及部分之有機配體，其可選自胺及羧

酸。在一些實施例中，弱配體係選自十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)、十八烷基胺(ODA)、油酸(OA)、癸胺、二辛胺、辛胺、油胺、三丁胺、三己胺及三辛胺。

在一些實施例中，弱配體係選自烷基胺。在其他實施例中，配體係油胺。

在一些情況下，所需配體(一或多種)存在於奈米線溶液中。在其他實施例中，在逐漸退火步驟前使奈米線溶液經受配體交換步驟(即，配體與前體奈米線之表面締合)。

逐漸退火步驟係在包含奈米線之溶液(介質)中藉由使溶液之溫度逐漸升高至適當溫度同時允許形成奈米棒來實施。逐漸退火係指以不涉及熱衝擊之方式逐漸增加溫度；即其不涉及溫度之突然增加。在一些實施例中，溫度之逐漸升高可以約每分鐘十分之幾攝氏度至約每分鐘幾十攝氏度之速率進行。在一些其他實施例中，速率高於 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。在一些實施例中，速率高於 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。在一些實施例中，速率高於 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。在一些實施例中，速率高於 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。

在一些實施例中，速率在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 範圍內。在其他實施例中，速率在 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 範圍內。在其他實施例中，速率在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 範圍內。

在一些實施例中，使溫度升高至高於 100°C 之溫度。在其他實施例中，溫度高於 200°C 。在一些實施例中，溫度高於 250°C 。在一些實施例中，溫度高於 300°C 。

在一些實施例中，溫度係逐漸加熱之介質開始沸騰之溫度。換言之，在此等實施例中，溫度係反應介質之沸點溫度。

在一些實施例中，最大溫度在 100°C 至 400°C 之間。在其他實施例中，最大溫度在 200°C 至 400°C 之間。在其他實施例中，最大溫度在 250°C 至 350°C 之間。在其他實施例中，最大溫度在 250°C 至 325°C 之

間。在其他實施例中，最大溫度在250°C至300°C之間。

在一些實施例中，退火條件(逐漸增加之速率、起始溫度及最大溫度)與自奈米線製造奈米棒之製程及自奈米線製造四邊形奈米結構之製程兩者相同。

在其他實施例中，用於自奈米線製造奈米棒之製程中之退火條件(最大溫度)不同於彼等用於自奈米線製造四邊形奈米結構之製程中者。例如，用於製造奈米棒之製程中之最大溫度可遠高於用於四邊形結構之最大溫度，例如在280°C至325°C之間。

本發明之製程提供包含可控大小之奈米棒之介質。奈米棒之尺寸可藉由反應持續時間(例如，將反應溶液保持在280°C至300°C之適當溫度下之時段)來確定。最大溫度係325°C。亦藉由用作合成用前體之奈米線之長度來確定奈米棒之尺寸。在一些實施例中，在達到棒形成溫度後立即終止反應。在其他實施例中，反應持續時間高於1分鐘。在一些其他實施例中，反應持續時間高於5分鐘。在一些實施例中，反應持續時間高於10分鐘。

在一些其他實施例中，反應持續時間在5秒至100分鐘範圍內。在一些其他實施例中，反應持續時間在1分鐘至60分鐘範圍內。在一些其他實施例中，反應持續時間在5分鐘至60分鐘範圍內。

在本發明之其他態樣中之一者中，本發明提供包含製備後原樣(as-prepared)鋅硫族化合物奈米棒之介質，其中每一鋅硫族化合物奈米棒係準-1D鋅硫族化合物奈米棒；該介質具有如下經改良特性：

1. 其包含高產率之具有形狀、結構及大小之窄分佈之鋅硫族化合物奈米棒；
2. 其包含高產率之單晶鋅硫族化合物奈米棒；
3. 其展現高穩定性；高熱及光穩定性
4. 其包含具有高於2.5 nm之平均直徑之鋅硫族化合物奈米棒群

體；及

5. 其包含具有受控縱橫比之鋅硫族化合物奈米棒群體。

如上文所述，本發明之介質包含「**製備後原樣鋅硫族化合物奈米棒**」。換言之，包含於介質中之奈米棒係直接在實施其合成之特定介質(例如，膠體)中獲得而無(或實質上無)進一步純化處理(例如，大小選擇性沈澱、純化、配體交換)的粗製奈米棒組合物，即，奈米棒之粗製試樣(溶液/分解液)。包含一或多個奈米棒(奈米晶體)(通常為複數個奈米棒)之「**奈米棒之介質**」可呈選自奈米棒之溶液(或膠態溶液)、懸浮液或分散液形式。在一些實施例中，該介質係液體介質。在一些實施例中，液體介質係一或多種有機溶劑(液體)之混合物，其可或不進一步含有增溶材料。在一些實施例中，介質係有機溶液。

因此，由於溶液或介質包含為質量再分佈之直接產物之奈米棒，因此本發明亦提供藉由來自相應鋅硫族化合物奈米線之質量再分佈製造之鋅硫族化合物奈米棒。

在一些實施例中，鋅硫族化合物奈米線存在於製造奈米棒之介質中，該介質不包含過量單體。

根據本發明之製程製備且包含於介質中之「**奈米棒**」係展現沿奈米粒子伸長軸之生長而在其他軸中維持小尺寸從而導致一個軸相對於其他軸(或直徑)伸長(較長)之奈米粒子之非球形奈米粒子。本發明之奈米棒在其尺寸上不同於製造其之奈米線。

所有軸之尺寸皆在奈米級範圍(1.5 nm至1,000 nm)內。奈米棒之大小表示為粒子之最長軸之長度、其寬度(短軸或直徑)及/或其為長度對直徑之比率之縱橫比。

在一些實施例中，奈米棒之最長軸之平均(average、mean)長度可在約5 nm至約1,000 nm範圍內。在一些實施例中，奈米棒之最長軸之平均長度可在約5 nm至約500 nm範圍內。

在一些實施例中，最長軸之平均長度高於10 nm。在一些實施例中，最長軸之平均長度高於50 nm。在一些實施例中，最長軸之平均長度高於100 nm。

在一些實施例中，最長軸之平均長度在5 nm至200 nm之間。在一些實施例中，最長軸之平均長度在10 nm至200 nm之間。在一些實施例中，最長軸之平均長度在10 nm至100 nm之間。

奈米棒之平均寬度可為Zn硫族化合物材料之波耳半徑(Bohr radius)之1/100。在一些實施例中，奈米棒之平均長度可為Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/50。在其他實施例中，奈米棒之平均長度可為Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/40；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/30；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/20；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/15；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/10；或Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/5。

奈米棒之最短軸之平均寬度(或直徑)可在約1.5 nm至約100 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在約1.5 nm至約50 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度在約1.5 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度在1.5 nm至15 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在1.5 nm至12 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在1.5 nm至10 nm範圍內。

在一些實施例中，平均寬度在約2.5 nm至約100 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在約2.5 nm至約50 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在約2.5 nm至約20 nm範圍內。

在一些實施例中，平均寬度在2.5 nm至15 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在2.5 nm至12 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在2.5 nm至10 nm範圍內。

在一些實施例中，平均寬度在2.5 nm至6 nm範圍內。

在一些實施例中，平均寬度在約4 nm至約100 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在約4 nm至約50 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在約4 nm至約20 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在4 nm至15 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在4 nm至12 nm範圍內。在一些實施例中，平均寬度在4 nm至10 nm範圍內。

在一些實施例中，平均寬度高於10 nm。在其他實施例中，平均寬度高於5 nm。在其他實施例中，平均寬度高於4 nm。在其他實施例中，平均寬度高於3 nm。在其他實施例中，平均寬度高於2.5 nm。

在一些實施例中，平均寬度低於100 nm。在其他實施例中，平均寬度低於50 nm。在其他實施例中，平均寬度低於40 nm。在其他實施例中，平均寬度低於30 nm。在其他實施例中，平均寬度低於20 nm。

在其他實施例中，奈米棒之平均寬度可在約3 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度可在約5 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度可在約3 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度可在約4 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度可在約5 nm至約20 nm範圍內。在其他實施例中，平均寬度可為2.5 nm、或2 nm、或3 nm、或4 nm、或5 nm、或6 nm、或7 nm、或8 nm、或9 nm、或10 nm、或11 nm、或12 nm、或13 nm、或14 nm、或15 nm、或16 nm、或17 nm、或18 nm、或19 nm、或20 nm、或21 nm、或22 nm、或23 nm、或24 nm、或25 nm、或26 nm、或27 nm、或28 nm、或29 nm或30 nm。

奈米棒之平均寬度可為Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/10；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/5；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/4；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/3；Zn硫族化合物材料之波耳半徑之1/2；或Zn硫族化合物材料之波耳半徑之2/3。

在其他實施例中，奈米棒可具有2與200之間之平均縱橫比(長度/直徑)。在其他實施例中，奈米棒可具有2與30之間之平均縱橫比。在其他實施例中，奈米棒可具有2與20之間之平均縱橫比。在其他實施例中，奈米棒可具有2與15之間之平均縱橫比。在其他實施例中，奈米棒可具有2與10之間之平均縱橫比。

在一些實施例中，平均縱橫比小於30。在一些實施例中，平均縱橫比小於25。在其他實施例中，平均縱橫比小於20。在其他實施例中，平均縱橫比小於15且在其他實施例中，平均縱橫比小於10。

在一些實施例中，奈米棒係0D (量子點)與準-1D(奈米線)之間之中間狀態，即，三維中之載體限制至二維中之載體侷限之間之中間狀態。

在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均寬度可在2 nm與6 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均寬度可在2 nm與20 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均寬度可在2 nm與30 nm之間；在2 nm與40 nm之間；在2 nm與50 nm之間；在2 nm與60 nm之間；在2 nm與70 nm之間；在2 nm與80 nm之間；在2 nm與90 nm之間或在2 nm與100 nm之間。

在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均長度可在5 nm與50 nm之間。在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均長度可在5 nm與30 nm之間；在5 nm與40 nm之間；在5 nm與60 nm之間；在5 nm與70 nm之間；在5 nm與80 nm之間；在5 nm與90 nm之間；在5 nm與100 nm之間；或在5 nm與200 nm之間。在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnS，奈米棒之平均長度可在5 nm與1000 nm之間。

在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均寬

度可在2.5 nm與9 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均寬度可在2.5 nm與10 nm之間；在2.5 nm與20 nm之間；在2.5 nm與30 nm之間；在2.5 nm與40 nm之間或在2.5 nm與50 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均寬度可在2.5 nm與200 nm之間。

在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均長度可在5 nm與100 nm之間。在其他實施例中，奈米棒之平均長度可在5 nm與30 nm之間；在5 nm與40 nm之間；在5 nm與60 nm之間；在5 nm與70 nm之間；在5 nm與80 nm之間；或在5 nm與90 nm之間。在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均長度可在5 nm與200 nm之間。在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均長度可在5 nm與1000 nm之間。

在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnTe，奈米棒之平均寬度可2.5 nm至15 nm之間。在一些實施例中，奈米棒之平均寬度可在2.5 nm至10 nm之間；在2.5 nm至20 nm之間；在2.5 nm至30 nm之間；在2.5 nm至40 nm之間或在2.5 nm至50 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnTe，奈米棒之平均寬度可在2.5 nm至60 nm之間。在一些實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnTe，奈米棒之平均寬度可在2.5 nm至200 nm之間。

在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnTe，奈米棒之平均長度可在5 nm與150 nm之間。在其他實施例中，奈米棒之平均長度可在5 nm與30 nm之間；在5 nm與40 nm之間；在5 nm與60 nm之間；在5 nm與70 nm之間；在5 nm與80 nm之間；在5 nm與90 nm之間；在5 nm與100 nm之間；在5 nm與110 nm之間；在5 nm與120 nm之間；在5 nm與130 nm之間；或在5 nm與140 nm之間。在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnSe，奈米棒之平均長度可在5 nm與200 nm之間。

在其他實施例中，Zn硫族化合物材料係ZnTe，奈米棒之平均長度可在5 nm與1000 nm之間。

根據本發明製備及應用之奈米棒可與表面配體(通常為有機配體)締合(經其塗覆)。此等有機配體經選擇以影響一或多種物理或化學特性，例如，奈米棒之溶解性。在一些實施例中，每一奈米棒部分地或完全地經複數個配體塗覆。奈米棒之表面上之配體可端視具體應用而維持或去除或交換。

如上文所述，奈米棒係由鋅及硫族化合物構成。硫族化合物可在週期表之VIA族元素中選擇。在一些實施例中，硫族化合物係選自O、S、Se及Te。在其他實施例中，硫族化合物係選自S、Se及Te。

在一些實施例中，本發明之奈米棒試樣包含選自ZnS、ZnSe及ZnTe之奈米棒。

在一些實施例中，本發明之奈米棒包含選自ZnTe、ZnSe、ZnS、其合金及其混合物之奈米棒。

在一些實施例中，本發明之奈米棒試樣包含通式 ZnS_xSe_{1-x} 、 $ZnSe_xTe_{1-x}$ 及 ZnS_xTe_{1-x} 之Zn硫族化合物合金奈米棒，其中x在0與1之間。在一些實施例中，x係0。在其他實施例中，x係1。

在一些實施例中，奈米棒試樣包含含有超過一種硫族化合物之Zn硫族化合物合金之奈米棒。

在一些實施例中，奈米棒包含具有至少一種硫族化合物及至少一種其他元素之Zn硫族化合物合金。合金奈米棒可選自ZnSeS、ZnTeS及ZnTeSe。

本發明之奈米棒試樣包含Zn硫族化合物且可進一步包含殼或多殼，即，具有核/殼或核/多殼結構。多殼可包含1至10個或1至5個或3個或2個殼。殼之厚度可在約1個單層至50個單層範圍內。殼之厚度可在約0.3 nm至約6 nm範圍內。

在此等核/殼或多殼系統中，核係本發明之奈米棒且殼可在任何半導體材料中選擇。

半導體殼之材料可為II-VI、IV-VI₂、III-V、IV-VI、I₂-VI或I-III-VI₂半導體或其組合。例如，殼材料可選自ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、CdS、CdSe、CdTe、CdO、HgS、HgSe、HgTe、TiO₂、SiO₂、GaAs、GaP、GaAs、GaSb、GaN、InAs、InP、InSb、AlAs、AlP、AlSb、PbS、PbSe、PbTe、PbO、Cu₂S、Cu₂Se、CuInS₂、CuInSe₂、其合金及其混合物。

在一些實施例中，殼係另一Zn-硫族化合物材料。在一些實施例中，殼材料係選自ZnTe、ZnSe、ZnS、其合金及其混合物之材料。

在一些實施例中，核/殼系統係選自ZnSe/ZnS、ZnTe/ZnSe、ZnTe/ZnSe/ZnS及其合金之棒。

在一些實施例中，核/殼系統係選自ZnTe/CdS、ZnSe/CdS。

在一些實施例中，核/多殼棒係選自ZnTe/CdS/ZnS、ZnSe/CdS/ZnS及ZnSe/CdSe/CdS。

在為原樣及/或構築為核/殼及/或核/多殼奈米棒時，本發明之奈米棒可具有紫外線至紅外線範圍內之發射。在一些實施例中，發射在紫外線至近紅外線範圍內。在其他實施例中，發射在可見光至近紅外線範圍內。在一些其他實施例中，發射在藍光範圍內。

如上文進一步所述，本發明之包含鋅硫族化合物奈米棒之介質之特徵可在於以下中之一或多者：

1. 包含高產率之具有形狀、結構及大小之窄分佈之鋅硫族化合物奈米棒；
2. 包含高產率之單晶鋅硫族化合物奈米棒；
3. 展現高穩定性；
4. 包含具有高於2.5 nm之平均直徑之鋅硫族化合物奈米棒群體；

及

5. 包含具有可控縱橫比之鋅硫族化合物奈米棒群體。

在一些實施例中，介質包含呈棒狀之窄大小分佈之鋅硫族化合物奈米晶體；即，絕大部分奈米粒子係僅有小部分奈米粒子或沒有奈米粒子為其他形狀之奈米棒(例如，球形奈米粒子)。另外，在奈米棒群體中，其所有或絕大部分係直線奈米棒，且其另一少部分可為彎曲或分支結構。

在一些實施例中，至少70%之奈米粒子係奈米棒。在其他實施例中，至少80%之奈米粒子係奈米棒。在其他實施例中，至少90%之奈米粒子係奈米棒。在其他實施例中，至少95%之奈米粒子係奈米棒；在其他實施例中，至少98%之奈米粒子係奈米棒；且在其他實施例中，95%與98%之間之奈米粒子係奈米棒。

進一步認為奈米棒具有窄大小分佈。奈米棒之大小可藉由以下尺寸界定：直徑、長度及/或縱橫比。通常，對於介質中之奈米棒而言，所有大小尺寸皆為窄分佈。在一些實施例中，試樣中之奈米棒之大小(直徑及/或長度及/或縱橫比)係其平均值(如本文所定義)之 $\pm 30\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之大小係其平均值之 $\pm 20\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之大小係其平均值之 $\pm 10\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之大小係其平均值之 $\pm 5\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之大小係其平均值之 $\pm 2\%$ 。

進一步認為奈米棒之寬度及/或長度具有小的標準偏差(σ)範圍。在一些實施例中，試樣中之奈米棒之寬度及/或長度之標準偏差(σ)係其平均值(如本文所定義)之 $\pm 30\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之寬度及/或長度之標準偏差(σ)係其平均值之 $\pm 20\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之寬度及/或長度之標準偏差(σ)係其平均值之 $\pm 10\%$ 。在其他實施例中，奈米棒之寬度及/或長度之標準偏差(σ)係其平均值之 $\pm 5\%$ 。在其

他實施例中，奈米棒之寬度及/或長度之標準偏差(σ)係其平均值之 $\pm 2\%$ 。

本發明之介質包含高產率之單晶奈米棒。換言之，在介質中，絕大部分奈米棒係僅有小部分奈米棒或沒有奈米棒呈非晶形或多晶或多態形式(相)之單晶奈米棒。

在一些實施例中，至少70%之奈米棒係單晶。在其他實施例中，至少80%之奈米棒係單晶。在其他實施例中，至少90%之奈米棒係單晶。在其他實施例中，至少95%之奈米棒係單晶。在其他實施例中，至少98%之奈米棒係單晶。在其他實施例中，95%至99%之間之奈米棒係單晶。

在一些實施例中，鋅硫族化合物奈米棒之寬度為2.5-20 nm且長度為5-500 nm。

奈米棒之試樣甚至在各種(一或多種)處理及/或應用(利用)(例如沈澱步驟、純化方案(例如，沈澱及再分散於清潔溶劑中)、配體交換等)中仍實質上保持其特性。在一些實施例中，試樣可經受照射。該等處理及/或應用(利用)可連續地或重複地採用。

本發明之介質之特徵進一步在於包含複數個藉由製程產生之奈米棒，該製程使得能夠在膠態合成期間控制(調節)奈米棒大小、長度、直徑及縱橫比。

在另一態樣中，本發明提供包含可藉由如上文所揭示之製程獲得之鋅硫族化合物奈米棒之介質。

在另一態樣中，本發明提供藉由如上文所揭示之製程獲得之鋅硫族化合物奈米棒之介質。

本發明之鋅硫族化合物四邊形奈米結構可如本文所述，自以下起始材料製備：

1. 鋅硫族化合物奈米線與一或多種鋅硫族化合物奈米線單體前體

之混合物；

2. 鋅硫族化合物奈米棒；及/或

3. 根據本發明製備之鋅硫族化合物奈米棒。

鋅硫族化合物四邊形奈米結構之特徵在於框架樣形狀，其中奈米棒或奈米線之兩個末端小面中之每一者經接合或融合以包圍沒有結晶半導體材料或構成奈米結構之材料之空間。其可含有配體及/或溶劑分子。四邊形奈米結構可在多種實質上2D之四邊奈米結構中選擇。非限制性實例包括正方形、菱形、矩形、平行四邊形、梯形及風箏形。

在一些實施例中，四邊形奈米結構實質上為矩形，其中至少兩個源於奈米線或奈米棒之相對面係平行的及/或具有實質上相同之長度、寬度及/或縱橫比。

因此，本發明亦提供鋅硫族化合物四邊形奈米結構，其中奈米結構四條邊中之每一者為如上文所定義且具有自起始材料奈米線或奈米棒產生之形態及尺寸之鋅硫族化合物材料。

如本文關於四邊形奈米結構所用，用於製備此等系統之前體可為如本文所述之任何奈米線或奈米棒。由於四邊形奈米結構亦可自其他奈米線或奈米棒製備，因此任何已知奈米線群體或奈米棒群體皆可用於其製造，如本文所詳述。

同樣，由於可將製造鋅四邊形奈米結構之方法延伸至自其他金屬硫族化合物奈米線或金屬硫族化合物奈米棒開始之其他金屬硫族化合物，因此本發明進一步涵蓋金屬四邊形奈米結構，該金屬硫族化合物係選自金屬與硫、硒或碲或鈾之化合物。實例性金屬包括Ga、In、Ti、Sn、Pb、Bi、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、Os、Mn、Tc、Re、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Sc及Y。金屬硫族化合物可選自CdS、CdSe、Sn₂S₆、

Sn_2Se_6 、 In_2Se_4 、 In_2Te_3 、 Ga_2Se_3 、 CuInSe_2 、 Cu_7S_4 、 Hg_3Se_4 、 Sb_2Te_3 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 AgS 、 AgSe 、 AgTe 、 Cu_2S 、 Cu_2Se 、 CuInS_2 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe ZnS 、 ZnSe 及 ZnTe 。

在一些實施例中，金屬係選自Cd、Cu、Ag及Pb。因此，金屬硫族化合物係選自Cd-硫族化合物、Cu-硫族化合物、Ag-硫族化合物及Pb-硫族化合物。

或者，本發明之鋅奈米棒及鋅四邊形奈米結構可用作用於經由陽離子交換製程製備本發明之其他金屬硫族化合物奈米棒及奈米結構的起始材料。因此，本發明進一步涵蓋轉化鋅奈米棒或鋅四邊形奈米結構之製程，該製程包含在允許鋅硫族化合物奈米棒或奈米結構陽離子交換及轉化成相應金屬硫族化合物奈米棒或奈米結構之條件下用金屬鹽溶液處理鋅硫族化合物奈米棒或四邊形奈米結構溶液。

本發明之奈米棒或四邊形奈米結構可用於不同領域中之多種電子及光學應用，例如照明、平面顯示器、光學器件、生物醫學、太陽能及光催化。在一些實施例中，奈米棒適用於生物醫學。在其他實施例中，奈米棒及/或四邊形奈米結構用於醫學成像。在其他實施例中，奈米棒及/或四邊形奈米結構用於生物加標。

本發明亦提供包含本發明之奈米棒或四邊形奈米結構之裝置。在一些實施例中，該裝置係選自二極體、光電二極體、發射機、雷射、增益裝置、放大器、開關、標記物、生物標記物、顯示器、大面積顯示器、液晶顯示器(LCD)、檢測器、光檢測器、感測器、發光二極體、照明系統及太陽能電池。

【圖式簡單說明】

為了更充分地理解本文所揭示之標的物並例示其實際上可如何實施，現在將僅以非限制性實例方式參考附圖來闡述實施例，其中：

圖1A繪示自ZnSe奈米線之ZnSe量子棒演化。圖解說明與自奈米

線至奈米棒之演化相關之機制。虛線箭頭代表來自末端小面之單體至溶液之溶液且實線箭頭代表單體自溶液生長至側小面上。圖1B係四邊形奈米結構之形成之示意圖。

圖2A-E係原始ZnSe奈米線(圖2A)、280°C下5分鐘(圖2B)及15分鐘(圖2C)後自其(圖2A)演化之ZnSe量子棒之TEM影像。所有比例尺皆為50 nm。圖2D：ZnSe奈米晶體之吸收譜。曲線1-3分別對應於圖2A-C。圖2E：圖2C中之試樣之XRD圖案。給出立方形(頂部)及六邊形(底部) ZnSe之標準XRD圖案用於參考。

圖3A-C顯示分別於圖2A-C中所示之原始ZnSe奈米線(圖3A)及在280°C下5分鐘(圖3B)及在280°C下15分鐘(圖3C)後之ZnSe量子棒之直徑(左框)、長度(中框)及體積(右框)的大小分級直方圖。

圖4A-E繪示自ZnSe奈米線演化之ZnSe量子棒。原始ZnSe奈米線(圖4A)、在280°C下20分鐘(圖4B)及60分鐘(圖4C)後自其演化之ZnSe量子棒之TEM影像及大小分級直方圖(直徑、長度及體積)。所有比例尺皆為50 nm。圖4D：ZnSe奈米晶體之吸收譜。曲線1-3分別對應於圖4A-C。圖4E：圖4C中之試樣之XRD圖案。給出立方形(頂部)及六邊形(底部) ZnSe之標準XRD圖案用於參考。

圖5繪示在280°C下自奈米線至量子棒之ZnSe奈米粒子之縱橫比隨反應時間而變化的演化。點及矩形分別對應於以長線(90±16 nm, 圖2A)及短線(45±14 nm, 圖4A)開始之ZnSe奈米粒子之演化。

圖6A-B呈現自熟化ZnSe線(寬度×長度：2.4±0.3×137±25 nm)合成之ZnSe量子棒(寬度×長度：3.8±0.4×55±19 nm)之TEM影像。自室溫下熟化4週後之ZnSe奈米線產生之ZnSe量子棒的圖6A TEM及圖6B HRTEM影像，揭示ZnSe奈米線之熟化改良ZnSe量子棒之大小分佈圖6B中之箭頭指示，ZnSe量子棒之長軸之定向平行於六邊形纖維鋅礦結構之c-晶軸。

圖7A-C呈現製備後原樣ZnSe奈米線(圖7A)、在室溫下熟化4週之ZnSe奈米線(圖7B)之TEM影像，揭示熟化ZnSe奈米線之尺寸相較於製備後原樣ZnSe奈米線沒有明顯變化。圖7C顯示製備後原樣與熟化ZnSe奈米線之吸收譜之比較。1及2分別對應於圖7A及圖7B

圖8A-D顯示以熟化ZnSe奈米線開始合成之ZnSe量子棒之TEM影像。所有比例尺皆為50 nm。直徑×長度(圖8A) $3.5\pm 0.3\times 26\pm 7$ nm、(圖8B) $3.8\pm 0.4\times 62\pm 25$ nm、(圖8C) $4.2\pm 0.6\times 52\pm 19$ nm及(圖8D) $3.5\pm 0.3\times 95\pm 17$ nm。

圖9A-D繪示圖8A中所示ZnSe量子棒之直徑(左面板)及長度(右面板)之大小分級直方圖。直徑×長度(圖9A) $3.5\pm 0.3\times 26\pm 7$ nm、(圖9B) $3.8\pm 0.4\times 62\pm 25$ nm、(圖9C) $4.2\pm 0.6\times 52\pm 19$ nm及(圖9D) $3.5\pm 0.3\times 95\pm 17$ nm。

圖10A-F繪示自ZnS (ZnTe)奈米線演化之ZnS (ZnTe)量子棒。ZnS奈米線(圖10A)、在280°C下30分鐘後自圖10A演化之ZnS量子棒(圖10B)、ZnTe奈米線(圖10C)、在280°C下30分鐘後自圖10C演化之ZnTe量子棒(圖10D)之TEM影像。所有比例尺皆為50 nm。圖10E：ZnS及ZnTe奈米晶體之吸收譜。1-4分別對應於圖10A-D。圖10F：ZnS及ZnTe量子棒之XRD圖案。2及4分別對應於圖10B及圖10D。給出六邊形纖維鋅礦ZnS及ZnTe之標準XRD圖案用於參考。

圖11A-D繪示在鋅前體存在下ZnSe奈米線之演化。原始ZnSe奈米線(圖11A)、在280°C下10分鐘(圖11B)及45分鐘(圖11C)後自圖11A演化之ZnSe奈米粒子之TEM影像。所有比例尺皆為50 nm。圖11D：ZnSe奈米晶體之吸收譜。1-3分別對應於圖11A-C。

圖12A-D呈現ZnSe奈米棒耦合件之電子顯微術影像。圖12A：TEM.虛線圓圈指出棒耦合件內之撚轉。圖12B：HAADF-STEM. 插圖呈現由虛線圓圈表示之個別奈米棒耦合件之放大。圖12C：HRSEM. 圖12D，對應於圖12C之個別奈米棒耦合件之示意圖。

圖13A-E係ZnSe奈米棒耦合件之TEM影像及大小分級表徵。圖

13A：TEM影像及大小分級直方圖。**圖 13B**，長度，平均為 90 ± 16 nm。**圖 13C**：棒耦合件臂之直徑，平均為 2.8 ± 0.3 nm。**圖 13D**：棒耦合件短邊之直徑，平均為 3.7 ± 0.4 nm。**圖 13E**：每一奈米棒耦合件臂之間之間隔，平均為 2.1 ± 0.4 nm。

圖 14呈現ZnSe奈米棒耦合件之HRSEM影像。

圖 15A-E提供ZnSe奈米棒耦合件之結構表徵。**圖 15A**：個別ZnSe奈米棒耦合件之HRTEM影像，其顯示(002)雙晶面連接區。雙晶界(TB)及疊積缺層(SF)以箭頭標記。插圖顯示奈米棒耦合件之接觸區之示意圖。**圖 15B**：對應於**圖 15A**之FFT再構築影像。插圖顯示不同定向區上之放大(Zn原子以紅色標記且Se原子以黃色標記)。**圖 15C**：個別ZnSe奈米棒耦合件之AFM影像。**圖 15D**：對應於**圖 15C**之沿長軸之橫截面高度分析，揭示兩個邊緣處之輕微增加之厚度。**圖 15E**：ZnSe奈米棒耦合件之粉末XRD圖案。呈現立方形(頂部，C-)及六邊形(底部，H-) ZnSe之標準XRD圖案用於參考。該結構匹配六邊形纖維鋅礦ZnSe，而 27° 處之強窄峰對應於伸長生長軸之(002)面。

圖 16A-D係ZnSe奈米棒耦合件之HRTEM結構表徵。奈米棒耦合件白線指示所選晶格面之定向。雙晶界(TB)及疊積缺層(SF)以箭頭標記。

圖 17A-P係ZnSe奈米棒耦合件之所選區域之HRTEM影像及FFT分析。**圖 17A-D**：個別ZnSe奈米棒耦合件之接觸區之HRTEM影像。白線指示所選晶格面之定向。雙晶界(TB)係以箭頭標記。**圖 17E-P**：**圖 17A-D**中之所選區域之FFT，其揭示結晶關係。所有比例尺皆為2 nm。

圖 18A-G繪示ZnSe奈米棒耦合件之形成之機制研究。**圖 18A**：自小ZnSe量子點開始形成奈米棒耦合件之示意圖。以藍色及紅色突出顯示之小面分別對應於富含鋅及硒之小面。**圖 18B-E**：TEM影像，插圖

複製奈米粒子輪廓。圖18B：在230°C下5分鐘得到分離之ZnSe點及短棒。圖18C：在230°C下20分鐘得到藉由定向附著形成之長及薄ZnSe奈米棒。圖18D：在280°C下2分鐘得到奈米棒耦合件與奈米棒之混合物。圖18E：在280°C下15分鐘得到藉由自限制性裝配形成之奈米棒耦合件。圖18F：不同生長階段之ZnSe奈米晶體之吸收譜。譜(1至4)分別對應於圖18B-E。圖18G：藉由油胺配體鈍化之ZnSe奈米棒耦合件之示意圖，其顯示內側壁上之緻密配體堆積。藉由兩個棒臂之間之此堆積提供之距離係約2.1 nm，此與TEM大小分級分析一致。

圖19A-B係在高於280°C之溫度下合成之ZnSe棒耦合件之TEM影像。圖19A：300°C。圖19B：320°C。

圖20A-D係藉由純化及再添加單體方法產生之ZnSe奈米結構。圖20A之TEM影像：經純化原始ZnSe長奈米棒。圖20B：在添加鋅及硒單體之情況下反應在280°C下進行30分鐘後獲得之ZnSe奈米棒耦合件。圖20C：在未添加鋅及硒單體之情況下反應在280°C下進行30分鐘後之獲得之厚且短之ZnSe奈米棒。圖20D：ZnSe奈米晶體之吸收譜。譜1-3分別對應於圖20A-C。

圖21繪示無限至 $d_s=2.1$ nm之兩個ZnSe奈米棒之裝配之能量增益，考慮永久偶極矩(D-D, $0.9k_B T$)、晶體-晶體之分散相互作用(C-C, $1.1 k_B T$)及配體-配體相互作用(L-L, $11.2k_B T$)。紅色虛線標記280°C下之 $1k_B T$ 。

圖22A-B係使用其他烷基胺合成之ZnSe奈米棒耦合件。圖22A：HDA。圖22B：ODA。所有比例尺皆為50 nm。

圖23A-F係ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒之TEM影像及光譜。圖23A之TEM影像，原始ZnSe奈米棒耦合件。圖23B：與Cd及S反應之對應於圖23A之ZnSe奈米棒耦合件，顯示奈米棒耦合件結構在反應後充分保留。圖23C：吸收(1原始奈米棒耦合件，2 ZnCdSe/CdS

奈米棒耦合件)及光致發光(3 ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件)譜。圖23D之TEM影像，原始ZnSe奈米棒。圖23E：與Cd及S反應之對應於圖23D之ZnCdSe奈米棒，顯示奈米棒結構在反應後充分保留。圖23F：吸收(4原始ZnSe奈米棒，5ZnCdSe/CdS奈米棒)及光致發光(6ZnCdSe/CdS奈米棒)譜。使用激發波長度來匹配奈米晶體之第一激子吸收峰。

圖24A-C係ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒之結構表徵。圖24A之HRTEM影像，與Cd及S反應之ZnSe奈米棒耦合件，顯示奈米棒耦合件結構在反應後維持。圖24B：與Cd及S反應之ZnSe奈米棒，揭示各向異性棒結構在反應後充分維持所有比例尺皆為2 nm。圖23C：(1) 原始ZnSe奈米棒耦合件、(2) 與Cd及S反應之ZnSe奈米棒耦合件、(3) 原始ZnSe奈米棒、(4) 與Cd及S反應之ZnSe奈米棒之粉末XRD圖案。顯示六邊形(H-) ZnSe、(H-) CdSe及(H-) CdS之標準XRD圖案用於參考。與(002)及(110)面相關之虛線用作參考線以圖解說明在ZnCdSe/CdS奈米晶體與其各別原始對應物之間XRD圖案至較低角度之位移。

圖25A-C繪示奈米棒耦合件相較於奈米棒之能級結構及光學性質。圖25A：棒耦合件(左)相較於類似棒尺寸(長度90 nm，棒直徑2.8 nm，短邊緣直徑3.7 nm，及間隔2.1 nm)之奈米棒(右)之電子結構。頂部及底部面板分別繪示電子態及電洞態之近能帶-邊緣能級及包封波函數之放大波函數係以沿zx面($y=0$)之橫截面描繪，紅色指示正值，藍色指示負值，且綠色指示0。為清楚起見，電子及電洞態係以不同能量標度呈現。棒耦合件中之電子-電洞能帶邊緣態於短邊緣處展現高概率密度。圖25B：棒耦合件(實線)及奈米棒(虛線)之代表性單一粒子極化依賴性量測，其顯示自光致發光影像計算且利用正弦函數擬合之極化 $(I_{//}-I_{\perp})/(I_{//}+I_{\perp})$ 。圖25C：比較奈米棒耦合件(黑色)與奈米棒(白色)之單一粒子光致發光極化之直方圖。奈米棒耦合件之極化程度顯

著較低。

圖 26A-E 繪示奈米棒耦合件特徵之控制。**圖 26A** 係奈米棒耦合件之特徵控制之示意圖，該特徵控制包括短臂直徑、長臂直徑、長臂長度、兩個長臂之間之間隔及奈米棒耦合件之材料之控制。**圖 26B-E** 係用於獲得 CdSe 及 PbSe 奈米棒耦合件之陽離子交換。將油酸 Cd²⁺ 添加至於溶液中之 ZnSe 奈米棒耦合件中得到 CdSe 奈米棒耦合件(黃色溶液)，而添加油酸 Pb²⁺ 得到 PbSe 奈米棒耦合件(褐色溶液)。**圖 26B** CdSe 及 **圖 26C** PbSe 奈米棒耦合件之 TEM 影像。ZnSe (1)、CdSe (2) 及 PbSe(3) 奈米棒耦合件之 **圖 26D** 粉末 XRD 圖案及 **圖 26E** 吸收譜，插圖顯示陽離子交換示意圖。顯示用於六邊形 ZnSe 及 CdSe 及用於立方形 PbSe 之標準 XRD 圖案作為參考。

圖 27A-B 係 ZnSe 奈米棒耦合件之 TEM 影像。**圖 27A**：來自奈米棒之奈米棒耦合件之初始融合。**圖 27B**：其他單體生長後，揭示 **圖 27B** 中之奈米棒耦合件之短臂之直徑比 **圖 27A** 中之直徑厚。

圖 28 係具有大長臂直徑之 ZnSe 奈米棒耦合件之 TEM 影像。

圖 29 提供具有不同長度之 ZnSe 奈米棒耦合件之 TEM 影像。所有比例尺皆為 50 nm。

【實施方式】

揭示經由膠態化學合成方法合成鋅硫族化合物量子棒之新穎策略。不同於熟知之生長機制(例如單體附著及粒子聚結，通常稱為定向附著)，形成鋅硫族化合物量子棒涉及經由熱活化材料擴散自其各別超薄長奈米線之質量再分佈應理解，新穎策略係通用的且可應用於其他系統以製作各向異性準-1D 奈米結構。

本發明策略使用熱活化材料擴散方法藉由自各別奈米線對應物之質量再分佈來合成例如 ZnSe、量子棒。此外，亦證明以下觀察結果：可將此策略應用於 ZnS 及 ZnTe 且用於合成呈奈米棒形式之其他準

1D膠態奈米結構。

合成方法圖解說明於圖1A之流程圖中。此策略以超薄奈米線之合成開始。在第二步驟中，在升高溫度下，單體自奈米線之末端小面(其係最不穩定區)溶解至溶液中，且同時生長至奈米線之側小面上，從而經由自熟化製程形成量子棒。

使用ZnSe作為此策略之說明性實例，以證實所提出之機制。本文對ZnSe奈米線之合成細節進行了說明。如所證明，此合成方法產生具有 2 ± 0.3 nm之均勻直徑(圖3A)之接近單分散之ZnSe奈米線(圖2A)。

在下一步驟中，以長ZnSe奈米線(長度= 90 ± 16 nm，圖2A)開始達成ZnSe量子棒之合成。藉由用氯仿稀釋且藉由甲醇沈澱自生長溶液分離所產生之ZnSe奈米線，且然後將其再溶解至油胺溶液中。將反應混合物加熱至 280°C 。在 280°C 下5-15分鐘內，對等分試樣之TEM量測顯示原始ZnSe奈米線之長軸之大小減小，而短軸擴大，產生接近單分散之ZnSe量子棒(圖2B, 2C)。

以長ZnSe奈米線(長度= 90 ± 16 nm，寬度= 2.4 ± 0.3 nm，圖2A, 3A)開始，當反應在 280°C 下進行5分鐘時，產物之長度收縮至 52 ± 19 nm，而寬度增加至 3.5 ± 0.5 nm (圖2B, 3B)。在此溫度下進一步反應20分鐘時段產生具有 4.2 ± 0.6 nm之寬度及 40 ± 19 nm之長度之ZnSe量子棒(圖2C, 3C)。因此，在 280°C 下5分鐘及15分鐘後，吸收開始分別自345 nm紅移至393 nm及然後紅移至404 nm (圖2D)，此與所產生之ZnSe量子棒之寬度增加一致。X射線繞射(XRD)圖案(圖2E)匹配六邊形纖維鋅礦ZnSe結構。XRD圖案中於 27° 處與(002)面相關之尖銳特徵指示ZnSe奈米棒之長軸對應於纖維鋅礦結構之結晶c-軸。

除了關於所產生之ZnSe量子棒之寬度及長度之大小分級直方圖外，彼等關於體積之大小分級直方圖亦使得能夠進行定量分析以進一步支持自奈米線形成ZnSe量子棒之機制(圖3及4)。TEM表徵(圖2及4)

顯示所產生ZnSe量子棒之寬度及長度顯著地改變。然而，對於以長奈米線開始之合成而言，其體積僅自 410 nm^3 微小地變化至 360 nm^3 (圖3及4)。本發明者推斷個別奈米粒子之體積在此製程期間僅微小地降低，從而清楚地表明自熟化製程係用於自奈米線形成ZnSe量子棒之主導機制。首次將此機制用於合成膠態準-1D半導體奈米晶體。

最終ZnSe量子棒之直徑可藉由改變反應溫度來控制。對於給定奈米線合成而言，將此階段之反應溫度增加至 325°C 導致相較於在使用 280°C 之溫度時獲得之 3 nm 之直徑具有 4.5 nm 之平均直徑之ZnSe量子棒。

亦以短ZnSe奈米線開始證明ZnSe量子棒之合成。對於以短ZnSe奈米線(長度 = $45 \pm 14 \text{ nm}$ ，寬度 = $2.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ ，圖4A)開始之合成而言，當反應在 280°C 下進行20分鐘時，產物之長度收縮至 $15 \pm 5 \text{ nm}$ ，而直徑增加至 $3.3 \pm 0.4 \text{ nm}$ (圖4B)。在此溫度下進一步反應60分鐘產生具有 $13 \pm 5 \text{ nm}$ 之長度及 $3.9 \pm 0.7 \text{ nm}$ 之寬度之相對較短之量子棒(圖4C)。奈米粒子之寬度變化係以在 280°C 下20分鐘及60分鐘後吸收開始分別自 345 nm 紅移至 385 nm 及然後紅移至 401 nm (圖4D)來證明。分別對於短奈米線及最終產物而言，此情況下之ZnSe奈米晶體之體積亦僅自 161 nm^3 微小地降低至 136 nm^3 (圖4)，此與上文所提出之生長機制一致。

XRD圖案(圖2E、4E)匹配六邊形纖維鋅礦ZnSe且(002)面之尖銳特徵確證長軸方向。組合上文以長ZnSe奈米線開始之ZnSe量子棒之合成與本文以短奈米線開始之合成，證明可藉由此策略成功地達成準-1DZnSe奈米晶體之寬度及縱橫比控制(圖5)。在以長線(圖2A-C)開始之奈米棒合成之情況下，準-1DZnSe奈米晶體之縱橫比分別自 $38 \pm 7 \text{ nm}$ 變化至 $22 \pm 8 \text{ nm}$ 及變化至 $16 \pm 8 \text{ nm}$ (圖5中之黑點)。在以短線(圖4A-C)開始之奈米棒合成之情況下，準-1DZnSe奈米晶體之縱橫比分別自 19 ± 6

nm變化至 5 ± 2 nm及變化至 3 ± 2 nm (圖5中之黑色矩形)。

圖5顯示在 280°C 下自奈米線至量子棒之ZnSe奈米粒子之縱橫比隨反應時間而變化的演化。成功地達成準-1DZnSe奈米晶體在38至3範圍內之縱橫比之控制。

以已在油胺中在室溫下保持2-4週之熟化ZnSe奈米線開始ZnSe量子棒之合成改良所產生之ZnSe量子棒之大小分佈(圖6)。相較於製備後原樣ZnSe奈米線，未觀察到熟化奈米線之尺寸之明顯改進，而熟化ZnSe奈米線之吸收開始顯示微小紅移，消除了尖銳吸收激子特徵(圖7C)。

高分辨率TEM (HRTEM)量測(圖6B)顯示量子棒為單晶且自所選區域之快速傅立葉轉換(fast Fourier transform) (FFT)分析獲取之晶面間隔係 0.33 nm hkl (002)及 0.35 nm hkl (100)。該兩個面彼此垂直，此係六邊形纖維鋅礦ZnSe結構之典型特徵。(002)面相對於量子棒之長軸之垂直定向與充分對應於六邊形ZnSe結構之XRD圖案中之(002)面之尖銳特徵一致(圖2E及4E)。

圖7指示，可以熟化ZnSe奈米線開始合成ZnSe量子棒，其顯示有時優於彼等以製備後原樣ZnSe奈米線開始者或與其相當之大小分佈。TEM表徵未顯示熟化ZnS奈米線(圖7B)與製備後原樣ZnS奈米線(圖7A)之間之尺寸明顯變化。然而，在製備後原樣ZnSe奈米線熟化後，吸收開始之尖銳特徵模糊不清且吸收開始發生微小紅移(圖7C)。

除圖6A外，圖8亦顯示以熟化奈米線開始之ZnSe量子棒合成之TEM影像。所產生之ZnSe量子棒之長度在 26 nm至 95 nm範圍內且寬度在 3.5 nm至 4.2 nm範圍內。以熟化ZnSe奈米線開始，根據本文所詳述之方法，產生具有良好大小分佈之ZnSe量子棒，其呈現受控寬度及長度(圖8，關於大小分級直方圖，亦參考圖9)。

為了進一步證明此方法之一般性，採用其以各別奈米線對應物

開始來合成包括ZnS及ZnTe之其他鋅硫族化合物量子棒。經由膠態化學合成方法製備具有約2 nm之直徑之ZnS (圖10A)及ZnTe奈米線(圖10C)，且其吸收譜分別在290 nm及394 nm下表現能帶隙(圖10E)。當反應在280°C下進行30分鐘時，產生ZnS (具有約3.5 nm之直徑，圖10B)及ZnTe量子棒(具有約4.5 nm之直徑，圖10D)。量子棒之寬度變化係藉由吸收開始分別紅移至310 nm及490 nm (ZnS及ZnTe) (圖10E)來證明。XRD表徵顯示，所產生之ZnS及ZnTe量子棒係沿(002)晶面具有優先伸長之六邊形纖維鋅礦結構(圖10F)。

組合關於ZnS及ZnTe量子棒之合成之結果與ZnSe之結果，清楚地證明，基於熱力學驅動之自熟化之合成方法係通用的且可成功地避免由烷基胺施加之對準-1D奈米晶體之寬度控制限制，從而生成具有受控縱橫比之鋅硫族化合物量子棒。

亦實施以含有ZnSe奈米線與過量鋅前體兩者之混合物開始之合成。此合成類似於先前所用之純化及再添加單體方法且其使得能夠控制ZnSe奈米棒耦合件之特性。預期若量子棒之形成係基於經由反應溶液之熟化製程，則在鋅單體存在下將抑制ZnSe奈米線之熟化。

合成條件與彼等針對ZnSe量子棒之合成所述者完全相同，只是起始材料係含有ZnSe奈米線與鋅油胺母液兩者之混合物。當反應在280°C下進行10分鐘時，所產生之奈米粒子之直徑變得略大於原始ZnSe奈米線之直徑(圖11B)且吸收開始自345 nm稍微紅移至356 nm(圖11D)。在此溫度下進一步反應45分鐘不會顯著改變奈米晶體之尺寸(圖11C)且吸收開始僅具有自356 nm至366 nm之相當小之進一步紅移(圖11D)。

圖11顯示在過量鋅單體存在下在升高溫度下ZnSe奈米晶體自ZnSe奈米線之演化。當反應進行10-45分鐘時，所產生之ZnSe奈米晶體之尺寸僅稍微增加。此證明ZnSe奈米線之熟化製程在鋅前體存在下

顯著受阻。此表明導致自奈米線對應物形成鋅硫族化合物量子棒之自熟化製程機制係經由溶液之熱力學驅動之材料擴散製程。

自裝配係基於超分子及超奈米晶體化學之由下而上之強大方法，導致形成有序自裝配之分子單層、奈米晶體陣列及功能性奈米晶體超結構。通常，自裝配製程涉及組份間相對較弱之相互作用，例如氫鍵及凡得瓦相互作用(Van der Waals interaction)，但此亦可在第二步驟中導致共價結合之各向異性奈米結構，如在經由「定向附著」製程生長奈米線、棒、環、薄片及小片中所證明。在此機制中，首先形成奈米晶體。然後，經由弱相互作用附著奈米晶體之特定小面。在隨後階段，部分去除表面鈍化配體，之後發生兩個相鄰小面之共價鍵結，從而導致延伸結構。

此類型之強大自然自裝配機制在本文所揭示之技術中顯著地且令人驚訝地擴大至包括自限制性裝配製程，該自限制性裝配製程導致精確地組合兩個各向異性鋅硫族化合物奈米棒之「奈米棒耦合件」或融合成單一奈米結構(所謂的本發明之四邊形奈米結構)之奈米線之生長。此自限制性製程歸因於每兩種奈米棒組份之間之連接性雙晶結構之生長，此顯著地降低用於奈米棒耦合件之進一步反應之驅動力。

奈米棒耦合件呈現獨特形狀受控性質且亦為研究各向異性棒中之耦合效應提供新平臺，該等各向異性棒與光學器件、光催化及光電子裝置中之應用具有相關性。

ZnSe之單晶奈米棒耦合件係藉由高溫膠態化學合成途徑合成。圖12呈現產物之結構表徵(大視野提供於圖13中)。透射電子顯微術(TEM)影像主要顯示構成兩個於一個或兩個邊緣處融合之平行棒之奈米棒耦合件。顯著地，在每一結構中，僅兩個棒附著，同時看到長度分佈。大小分級量測顯示奈米棒耦合件之每一單棒組份之直徑係類似的，為 2.8 ± 0.3 nm，且其間之間隔亦係均勻的，為 2.1 ± 0.4 nm。所獲

取之典型長度係 90 ± 16 nm (直方圖提供於圖13中)。

高角度環形暗視野掃描透射電子顯微術(HAADF-STEM)表徵進一步支持將所觀察到之結構分配給兩個連接棒(圖12B)。放大顯示一些棒耦合件展現沿亦藉由高分辨率掃描電子顯微術(HRSEM)清楚觀察到之結構之撚轉(圖12C及圖14)。撚轉特徵可降低奈米棒耦合件之兩種奈米棒組份之間之靜電排斥。此撚轉效應亦解釋了沿一些棒耦合件(藉由圖12A中之圓圈標記之實例)觀察到之明顯寬度變異。亦以對應於不同厚度之與電子束相互作用之材料之HAADF-STEM影像中所觀察到的對比度差異來證明棒耦合件對柵格之此等定向效應。在一些情況下，看到明顯單棒結構，但明顯具有更高對比度，此可歸因於棒耦合件在表面上之垂直佈置。該等特徵已提供經由自個別奈米棒自裝配形成奈米棒耦合件之機制之指示，此進一步闡述於下文中。

高分辨率TEM (HRTEM)表徵(圖15)顯示奈米棒耦合件係結晶的。自所選區域之快速傅立葉轉換(FFT)分析獲取之晶面間隔係 3.38 Å hkl (002)及 3.47 Å hkl (100)且該兩個面之間之角度係約 90° ，此係六邊形ZnSe纖維鋅礦結構之典型特徵。(002)面相對於奈米棒耦合件之長軸之垂直定向指示其與纖維鋅礦晶體結構之c-軸之對應性。X射線繞射(XRD)圖案(圖15E)匹配六邊形纖維鋅礦ZnSe，而(002)面之尖銳特徵實際上確證了長軸方向。藉由HRTEM (圖15B及圖16及17)對奈米棒耦合件之兩端處之接觸區之較仔細檢查顯示經由生長形成兩種奈米棒組份間之連接，從而產生沿(002)面沒有位移之雙晶界。個別ZnSe奈米棒耦合件之原子力顯微術(AFM)影像(圖15)揭示於奈米棒耦合件之長軸之兩端處增加之高度，此與圖15A之插圖中繪示之示意性結構及雙晶界之形成一致。

為了研究奈米棒耦合件生長機制，藉由TEM及光學吸收光譜術表徵中間產物。由此提出示意性地呈現於圖18A中且由三個階段組成

之生長機制，其以在第二步驟中經由定向附著裝配成薄奈米棒之小量子點之生長開始，該等奈米棒然後經由自限制性自裝配步驟接合並融合成奈米棒耦合件。吾人注意到此機制不同於針對PbSe奈米環之形成所報導者，該形成與融合PbSe奈米晶體之實施片段之定向附著相關。此實際上已導致不同於此處所述之棒耦合件之其他非環形態。

在早期反應階段期間，在230°C下前5分鐘內，獲得小的且經分離之ZnSe量子點與短棒之混合物(圖18B，直徑為約2 nm)。吸收譜表現345 nm下之能帶隙，因量子侷限而自459 nm之主體ZnSe能帶隙顯著地藍移。當反應在230°C下進行20分鐘時，第一次吸收激子峰稍微變尖，同時維持其波長。藉由TEM (圖18C)看到薄奈米棒，其直徑類似於針對前述點及短棒所觀察到者，而長度增加至約90 nm。此指示薄伸長奈米棒係藉由量子點及短奈米棒之自裝配藉由定向附著機制來形成。在230°C下進一步退火在1小時至12小時範圍內之時間未進一步改變薄ZnSe奈米棒之尺寸。此與分配給位阻效應之大奈米棒之定向附著之長度限制的觀察結果一致。

ZnSe奈米棒耦合件係僅在系統之溫度斜升至280°C時獲得。在280°C下2分鐘後，溶液開始變得混濁且TEM影像顯示奈米棒耦合件及薄棒之混合物(圖18D)。相應吸收開始自345 nm至375 nm紅移30 nm。在反應在此溫度下進行15分鐘後，超過95%之奈米棒裝配成奈米棒耦合件(圖18E)，伴有吸收開始之進一步微小紅移(自375 nm至384 nm)。亦發現棒耦合件形成發生於更高溫度(300°C及320°C，圖19)，但具有不到最佳之大小分佈。

奈米棒之末端小面之反應性高於一般提供優先伸長之側壁。在較低溫度下，形成奈米棒之定向附著製程空乏來自反應介質之經分離點及短棒。棒至棒之進一步定向附著然後受限於終止經由此製程沿長軸之生長之位阻。將系統之溫度增加至280°C導致棒耦合件形成，此

乃因棒頂端處之鈍化配體之不穩定性增加。此允許具有過量未反應單體之頂端之反應性，從而生長至該等末端小面上，從而在奈米棒耦合件之兩種奈米棒組份之間形成連接雙晶結構。在形成連接後，用於棒耦合件之進一步反應之驅動力因存在更厚且更穩定之末端部分而顯著降低。此為自限制性裝配製程提供基礎。

為了進一步確定上文所提出之機制並提供對於棒耦合件特性之額外控制，將略微不同之方法用於其合成。在此方法中，使用經純化 ZnSe 長奈米棒且比較兩個實驗-一個係在添加鋅及硒前體之情況下進行，而另一者係在沒有該等前體之情況下實施(圖 20)。在前體存在下，獲得 ZnSe 奈米棒耦合件(圖 20B)，且吸收開始亦顯示顯著紅移(圖 20D)。然而，不添加鋅及硒前體時，反而獲得厚且短之 ZnSe 奈米棒(圖 20C)。

該等比較實驗清楚地證明未反應單體在 ZnSe 長奈米棒之穩定中起到關鍵作用且亦用作用於將 ZnSe 棒融合成棒耦合件之材料源。該等結果為所提出之奈米棒耦合件形成機制提供強大的額外證據。此純化及再添加單體方法亦可用於獲得對於奈米棒耦合件特性之進一步控制，如下文將證明。

為了產生棒耦合件結構，兩個棒需要耦合在一起用於等發生之連接反應。計算參與奈米棒耦合件自溶液中之個別奈米棒之自裝配之偶極-偶極(D-D)、晶體-晶體(C-C)及配體-配體(L-L)相互作用(圖 21)。發現 L-L 相互作用係佔優勢的且係高反應溫度下之 $k_B T$ 之約 11 倍(k_B 係波茲曼常數(Boltzmann constant)且 T 係為 280°C 之製程溫度)。然而，在溶液中，此部分相互作用將大部分被使棒分散物穩定之配體-溶劑(L-S)相互作用抵消，此乃因油胺溶劑本身亦用作配體。C-C 以及 D-D 相互作用各自為約 $k_B T$ 。在不存在其他優勢力時，可推斷該等相互作用組合以為兩個棒之初始短時間相互作用提供足夠驅動力，使得能夠

生長產生棒耦合件之連接。

考慮到ZnSe奈米棒之側壁由油胺覆蓋配體緊密堆積且反應性顯著小於末端小面，該等耦合件內兩個棒之間之所觀察到之2.1 nm間隔與此解釋一致。奈米棒耦合件之兩種奈米棒組份之表面配體之長度導致所觀察到接近油胺配體分子之長度之間隔。此亦提供藉由使用不同配體類型及長度控制棒耦合件內之棒距離之途徑。此係藉由利用亦產生ZnSe奈米棒耦合件(圖22)之其他烷基胺(包括十八烷基胺(ODA)及十六烷基胺(HDA))實施ZnSe奈米棒耦合件合成來證明，從而證明此途徑之一般性。

自單一棒結構至棒耦合件之獨特轉變導致系統幾何形狀之顯著變化，此表現於電荷載體之包封波函數及能級結構中。為了研究耦合棒之電子結構，且特定而言為了探測電荷載體在整個奈米粒子內之分佈，對有限井有效質量近似方法進行數值求解以用於具有適當尺寸且短連接臂之直徑大於棒組份之框架結構。

能帶-邊緣態之波函數主要侷限於根據較大直徑之棒耦合件之短臂。此導致棒耦合件之經計算能帶隙轉變相較於經分離棒紅移約0.35 eV。此與在棒耦合件形成後所觀察到之吸收開始之紅移一致。注意在棒耦合件中存在兩個在每一末端具有類似相或相反相之緊靠邊緣態。甚至對於短臂及長臂直徑相同之棒耦合件模型而言，亦發現該等係最低位態。

棒耦合件之較高激發態主要佔據結構之長邊緣，其類似於奈米棒中之狀態。然而，不同於在奈米棒中，兩個平行棒耦合件之波函數可為類似相(關於yz面對稱)或相反相(關於yz面對稱)中之任一者。對稱態及反對稱態幾乎係簡併的；指示在表面處包括高電位障壁之此模型內，兩個臂之間之耦合相對較低。然而，為了更精確地說明耦合，應考慮諸如庫倫(Coulomb)相互作用及位準混合，此超出本文所

用模型之範圍。

能級結構指向奈米棒耦合件之極化特性相較於棒之獨特變化。由於棒耦合件之能帶-邊緣態係短-邊緣態，而在單棒系統中其係長-邊緣態，因此預計在該等關於單奈米棒之系統中發生光致發光極化之顯著降低。為了量測棒耦合件及奈米棒之極化，對以類似方式外塗覆之 ZnSe/CdS核/殼奈米棒耦合件及 ZnSe/CdS奈米棒實施單粒子光致發光極化量測。使數層 CdS生長以消除表面陷阱並增加發射量子產率。TEM及 HRTEM量測(圖 23 及 24)確認所產生之 ZnSe/CdS核/殼粒子維持原始奈米棒耦合件之獨特結構特徵。

單棒相對於單棒耦合件之典型極化依賴性呈現於圖 25B 中，對於單棒耦合件觀察到顯著更低之極化度($P = (I_{//}-I_{\perp})/(I_{//}+I_{\perp})$)。此差異具有統計顯著性，如圖 25C 中之極化直方圖中所示，從而允許相對於奈米棒之 0.5 對於奈米棒耦合件獲取 0.2 之低平均極化因數。此指示極化因數之大的降低，此與理論結果一致，此乃因考慮到小縱橫比，預計短棒耦合件臂產生顯著極化。

ZnSe奈米棒耦合件之合成程序係基於經由自限制性裝配製程製備之環境相容性無磷膠體。存在各種途徑以達成對於棒耦合件特性之進一步控制，從而實現對於其性質之控制，如圖 26A 中所圖解說明。使用純化及再添加單體方法，能夠控制短棒臂之直徑(圖 27)、長棒臂之直徑(圖 28)、長棒臂之長度(圖 29)及(如已提及)奈米棒耦合件之每兩個奈米棒之間之間隔。此外，容易經由陽離子交換擴大奈米棒耦合件之組成，從而產生奈米棒耦合件結構家族，如圖 26 中所示。產生 CdSe 及 PbSe 奈米棒耦合件(圖 26E)。兩種產物之 TEM 影像(圖 26B 及 26C)顯示保留棒耦合件形態，而 XRD 量測(圖 26D)顯示實際上形成 CdSe 及 PbSe 結構。兩種產物之吸收譜亦藉由此修改完全改變(圖 26E)。對於與 Cd 之陽離子交換而言，吸收開始紅移至約 550 nm，此

與CdSe之較小能帶隙一致且展現指示激子特徵之肩峰。對於與Pb之陽離子交換而言，奈米棒耦合件顯示長波長下之吸光度，此與PbSe之顯著更小之能帶隙一致。此證明奈米棒耦合件家族經由直接反應之擴大。

總之，提供經由自限制性自裝配機制形成之新穎類型之膠態奈米結構奈米棒耦合件。在此機制中，首先，定向附著導致奈米棒之生長。當此過程飽和時，升高反應溫度導致形成由精確地兩個由雙晶結構連接之奈米棒組成之棒耦合件。在連接區生長後，進一步反應性受阻，從而提供自限制性生長過程。此外，電子及光學性質直接由奈米棒耦合件形態修改，從而導致相較於奈米棒降低之發射極化。使用經純化棒同時添加適當前體以在第二階段中形成棒耦合件，亦開放路徑以實現具有不同短連接臂組成之棒耦合件異質結構(圖26A)。陽離子交換允許藉由修改組成來容易地調節奈米棒耦合件之能帶隙。特定而言，藉由此方法製備PbSe奈米棒耦合件，其中考慮到PbSe之大激子波耳半徑(Bohr radii) (約46 nm)，使電子及電洞之波函數顯著去域。因此獨特PbSe奈米棒耦合件結構亦提供理想系統以研究兩個緊密間隔之量子棒之間之電子耦合效應。

方法

化學品。Zn(NO₃)₂·6H₂O (99%)、二乙基二硫代胺基甲酸鋅(97%)、ZnCl₂ (99.995%)、三乙基胺氫化鋰(1 M於四氫呋喃中)、氧化鎘(II)(>99.99%)、三水合乙酸鉛(99.999%)、油酸(工業級90%)、1-十八烯(ODE，工業級，90%)、三辛基膦(TOP, 90%)、氧化三辛基膦(TOPO、99%)、十八烷基胺(ODA、97%)、十六烷基胺(HDA、98%)、氯仿(99%無水)、甲苯(99%無水)及甲醇(99.8%無水)購自Sigma Aldrich。硒粉末(99.999%)及碲粉末(99.999%)購自Strem Chemicals公司。油胺(近似C₁₈-含量80-90%)購自Acros。十八烷基膦酸(ODPA)及

己基膦酸(HPA)購自PCI Synthesis。所有化學品皆按接收時狀態使用而未進一步純化。

儀器說明書及試樣製備

UV-可見光-近IR吸收光譜術：在JASCO V-570光譜儀上使用石英光析槽實施UV-可見光-近IR吸收光譜術。

粉末X射線繞射(XRD)圖案：使用來自在40 kV及30 mA下操作之Phillips PW1830/40繞射儀之Cu K α 光子獲得XRD圖案。將試樣作為薄層沈積於低背景散射石英基板上。

電子顯微術量測：藉由將一滴經純化奈米粒子溶液沈積至經標準碳塗覆之柵格上來製備透射電子顯微術(TEM)柵格。使用在120 keV之加速電壓下運行且具有鎢絲之Tecnai G² Spirit Twin T-12透射電子顯微鏡實施TEM。使用在200 keV之加速電壓下運行且以場發射槍作為電子源之Tecnai F20 G²高分辨率透射電子顯微鏡實施高分辨率透射電子顯微術(HRTEM)。此顯微鏡亦用於高角度環形暗視野掃描透射電子顯微術(HAADF-STEM)量測。

掃描電子顯微術(SEM)分析：藉由以下方式來製備用於SEM量測之試樣：將一件矽晶片浸入含有奈米棒耦合件之甲苯溶液中，使得溶液-基板接觸線在蒸發過程期間沿基板緩慢地向下掠過¹。使用Magellan(TM) 400L超高分辨率掃描電子顯微鏡(XHR-SEM)獲取影像。XHR-SEM係在1KeV之加速電壓及500V至50V之著陸能量(landing energy)(藉由向該階段施加正偏壓)下操作。使用內建電漿清潔器使試樣暴露於短週期之氧電漿，以去除有機污染並改良影像對比度。

原子力顯微術(AFM)分析：利用Nanowizard 3 AFM以定量成像(QI)模式(JPK Instruments)實施奈米粒子之AFM分析。使用具有 49.8 ± 0.1 kHz (於空氣中)之共振頻率及 $k=0.39\pm 0.03$ N/m (如藉由熱雜訊法測定)之平均彈簧常數之氮化矽懸臂(Appnano HYDRA AFM探針)。

利用QI模式使奈米粒子成像，該模式將作用於試樣之剪切力最小化且由此避免尖端使奈米粒子移位。

單粒子光致發光極化量測：將經純化奈米粒子於甲苯中之稀溶液旋轉塗覆至清潔的顯微鏡蓋玻璃上。使用 $470\pm 20\text{nm}$ 之未極化發光二極體(LED)(Prizmatix)進行試樣之激發用於光致發光量測，該二極體呈反射照明(Epi-illumination)組態且經由高數值孔徑油浸物鏡(X100 1.4 N.A. - Nikon)聚焦。經由相同物鏡收集光致發光發射，進行光譜過濾且然後使其穿過旋轉極化發射向量之旋轉半波片。此後，發射光穿過將光分裂成兩個垂直極化束(水平及垂直)且使其在空間上相對於彼此位移之極化束置換器。使用電子倍增電荷耦合裝置(EMCCD, Andor iXon3)同時收集兩個極化影像，從而獲得用於極化測定之訊噪比之顯著改良。自不同影像對獲取兩種極化組份之強度，且根據 $P = (I_{//}-I_{\perp})/(I_{//}+I_{\perp})$ 計算半波片於不同旋轉角度之實驗極化。藉由獲得每一粒子之極化度之正弦函數對該等值進行充分擬合。在用於經改良穩定性之緩慢Ar流下實施量測。

ZnSe奈米線之合成. 在典型合成中，將0.2 mmol (59.5 mg)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及10 mL油胺混合於三頸燒瓶中。在室溫下將混合物脫氣且用Ar再填充三次且然後加熱至 110°C 且在此溫度下保持0.5 hr。在 160°C 下，將2 mL 0.1 M Se油胺溶液注入燒瓶中。注入後，將溫度設定在 120°C 且將混合物脫氣10分鐘。然後在6分鐘內使溫度升高至 230°C 。在 230°C 下20分鐘後，藉由去除加熱套使反應驟冷。

亦根據上述說明實施ZnSe奈米線之合成，該說明具有一些修改，例如：(i) 改變Zn:Se比率；(ii) 在脫氣步驟後，加熱至 110°C 並保持長達2 hr；(iii) 省略在注入後將溫度設定至 120°C 之步驟；(iv) 在不同溫度下注入硒溶液： 160°C 或 200°C 或 230°C 或 260°C 。

ZnS奈米線之合成. 在典型合成中，將0.05 mmol (18 mg)二乙基

二硫代胺基甲酸鋅及10 mL油胺混合於三頸燒瓶中。在室溫下將混合物脫氣且用Ar再填充三次，然後將其加熱至110°C且在此溫度下保持0.5 hr。然後使溫度在6分鐘內自110°C升高至230°C。在230°C下20分鐘後，藉由去除加熱套使反應驟冷。

ZnTe奈米線之合成. 將0.2 mmol (27.3 mg) ZnCl₂及10 mL油胺混合於三頸燒瓶中。在室溫下將混合物脫氣且用Ar再填充三次，然後將其加熱至110°C且在此溫度下保持0.5 hr。藉由在280°C下將碲粉末溶解至TOP中來製備0.5 M碲母液。將0.4 mL 0.5 M碲溶液與0.34 mL三乙基硼氫化鋰(1 M於四氫呋喃中)及1 mL油胺混合於手套箱中且然後在160°C下將混合物注入燒瓶中。注入後，將溫度設定在120°C且將混合物脫氣10分鐘。然後使溫度在6分鐘內自120°C升高至230°C。在230°C下20分鐘後，藉由去除加熱套使反應驟冷。

亦根據上述說明實施ZnSe奈米線之合成，該說明具有一些修改，例如：(i) 使用0.2 mmol (59.5 mg) Zn(NO₃)₂·6H₂O代替0.2 mmol (27.3 mg) ZnCl₂；(ii) 藉由在三乙基硼氫化鋰(超級氫化物(superhydride))存在下將Te粉末溶解至三辛基膦(TOP)中來製備Te母液。

鋅硫族化合物奈米線之純化. 將所產生之鋅硫族化合物奈米線粗製溶液溶解至氯仿中且藉由添加甲醇藉助於離心來沈澱。

ZnSe奈米線之熟化. 在純化後，將ZnSe奈米線再溶解至油胺中且然後在合成ZnSe量子棒前使反應溶液在手套箱中在室溫下保持2-4週。

亦藉由將經純化ZnSe奈米線再溶解至油胺及/或氯仿中來實施ZnSe奈米線之熟化。

鋅硫族化合物量子棒之合成. 將經純化鋅硫族化合物奈米線再溶解於三頸燒瓶中之油胺中。在室溫下將反應混合物脫氣且用Ar再填充

三次。然後將其逐漸加熱(以5-30°C/分鐘之速率)至110°C且在此溫度下保持10分鐘。然後使反應溶液之溫度在10分鐘內逐漸升高(以5-30°C/分鐘之速率)至280°C且在此溫度下保持5-120分鐘。不時地獲取等分試樣。藉由去除加熱套來終止反應。

亦根據上述說明實施鋅硫族化合物量子棒之合成，該說明具有一些修改，例如：(i) 將氯仿添加至ZnSe奈米線於油胺中之溶液中以輔助其於油胺中之溶解；(ii) 反應溶液溫度(熟化溫度)係290°C或305°C或325°C。

鋅前體母液之製備。藉由將0.2 mmol (27.3 mg) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及10 mL油胺溶解於三頸燒瓶中來製備0.067 M鋅母液。在室溫下將混合物脫氣且用Ar再填充三次，然後將其加熱至110°C且在此溫度下保持0.5 hr。

ZnSe奈米棒耦合件合成

在惰性氣氛下使用標準Schlenck技術實施ZnSe奈米棒耦合件之合成。在典型合成中，藉由在220°C下將2 mmol (159 mg)硒粉末溶解於30 mL油胺中來製備0.067 M硒母液。將 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 59.5 mg)及油胺(15 mL)添加至三頸燒瓶(50 mL)中。將混合物置於真空下且用氬三次吹掃並且然後在真空下加熱至110°C且在此溫度下保持1 hr。在160°C下，將3 mL硒溶液(0.067 M)快速地注入燒瓶中。在注入後，將溫度設定在120°C且在此溫度下將混合物脫氣10分鐘。然後在7分鐘內將溶液加熱至230°C且在此溫度下穩定20分鐘。然後將混合物在4分鐘加熱至280°C內且溶液在3分鐘內變得渾濁。在280°C下使奈米晶體生長15分鐘。在冷卻至80°C後，用具有4:1之體積比率之氯仿及油酸稀釋粗製反應混合物。添加甲醇以藉助於離心使奈米晶體沈澱，去除過量有機材料及未反應單體。

ZnSe/CdS核/殼奈米棒耦合件及奈米棒之合成

在典型合成中，將三辛基膦(TOPO 2.0 g)、十八烷基膦酸(ODPA 75 mg)、己基膦酸(HPA 10 mg)及CdO (15 mg)添加至三頸燒瓶(50 mL)中。將混合物置於真空下且用氬吹掃三次並且然後在真空下加熱至150°C並保持0.5 h。在氬氣氛下將溶液加熱至高於320°C直至其變成無色。然後將混合物加熱至350°C且將3 mL TOP快速地注入燒瓶中。在使溫度穩定於365°C後，將含有ZnSe奈米棒耦合件或奈米棒(1×10^{-9} mol)及硫(30 mg)之TOP (1.5 mL)溶液注入燒瓶中。在注入後，使奈米晶體生長30秒。藉由去除加熱套來終止反應。在冷卻至80°C後，用甲苯稀釋粗製反應混合物。添加甲醇以使奈米晶體沈澱並去除過量表面活性劑。

陽離子交換程序

自ZnSe至CdSe：藉由在220°C下將CdO (0.32 g, 2.5 mmol)溶解至油酸(6.94 mL)與十八烯(ODE 18 mL)之混合物中來製備0.1 M油酸鎘母液。將經清潔 1.34×10^{-9} mol (含有 2.1×10^{-5} mol Zn^{2+}) ZnSe奈米棒耦合件溶解至無水氯仿中且然後將溶液注入三頸燒瓶中之5 mL油胺溶液中。在110°C下將混合物脫氣10分鐘，且然後將其加熱至220°C。當溫度穩定後，在攪拌的同時將0.6 mL油酸鎘母液(0.1 M)快速地注入燒瓶中。燒瓶中之溶液逐漸自無色變成鮮黃色且最終變成黃色。在此溫度下25分鐘後，去除加熱套且將混合物冷卻至室溫。

自ZnSe至PbSe：藉由在180°C下將三水合乙酸鉛(0.38 g, 1 mmol)溶解於油酸(0.88 mL)與ODE (19.12 mL)之混合物中來製備0.05 M油酸鉛母液。將經純化 1.34×10^{-9} mol (含有 2.1×10^{-5} mol Zn^{2+})經清潔ZnSe奈米棒耦合件溶解至無水氯仿中且然後將溶液注入20 mL經隔片密封之小瓶中之5 mL油胺中。在用氬將小瓶吹掃5分鐘後，在室溫下將0.8 mL油酸鉛母液(0.05 M)注入小瓶中。無色溶液在約120°C下在10分鐘內變成深褐色。將溶液冷卻至室溫。

鋅母液製備：藉由在110°C下將2 mmol (59.5 mg) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於30 mL油胺中來製備0.067 M鋅母液。

純化及再添加單體方法：此方法以經純化ZnSe長奈米棒開始。ZnSe長奈米棒之合成類似於主要文章中之方法(ZnSe奈米棒耦合件合成)中所述者。在典型合成中，將 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 59.5 mg) 及油胺(15 mL)添加至三頸燒瓶(50 mL)中。將混合物置於真空下且用氬三次吹掃並且然後在真空下加熱至110°C且在此溫度下保持1 hr。在160°C下，將3 mL硒溶液(0.067 M)快速地注入燒瓶中。在注入後，將溫度設定在120°C且在此溫度下將混合物脫氣10分鐘。然後在7分鐘內將溶液加熱至230°C且在此溫度下穩定20分鐘。然後藉由去除加熱套使反應驟冷。然後將長棒粗製溶液純化，其中用氬仿將其稀釋且藉由甲醇藉助於離心來沈澱，以去除未反應單體。接下來，將經純化ZnSe長奈米棒(約 3×10^{-8} mol)再溶解至三頸燒瓶中之15 mL油胺溶液中。在室溫下將1 mL 0.067 M鋅油胺及1 mL 0.067 M硒油胺母液添加至燒瓶中。然後將反應溶液在15分鐘內逐漸加熱至280°C且在此溫度下穩定30分鐘。藉由去除加熱套使反應驟冷。

使用其他烷基胺合成ZnSe奈米棒耦合件：使用其他烷基胺(例如ODA及HAD)的ZnSe奈米棒耦合件之合成條件與彼等使用油胺者完全相同，只是使用ODA或HDA溶劑，而非油胺。

在高於280°C之更高溫度下之反應。

在低於油胺之沸點之300°C及320°C下進行合成。TEM分析(圖19)顯示，亦在高於280°C之溫度(包括300°C及320°C)下產生ZnSe奈米棒耦合件。然而，其大小分佈不如彼等在280°C下合成者好。該等結果指示，甚至在溫度增加至高於280°C時，生長方向實際上仍自奈米棒之主軸轉換約90°。

藉由純化及再添加單體方法形成之奈米棒耦合件

以經純化 ZnSe 長奈米棒開始實施兩個平行比較實驗，一個係在添加鋅及硒單體之情況下進行且另一個係在沒有彼等單體之情況下實施。在以經純化 ZnSe 長奈米棒(約 3×10^{-8} mol) (圖 20A) 開始之一個實驗中，在室溫下將 1 mL 0.067 M 鋅油胺及 1 mL 0.067 M 硒油胺母液添加至 ZnSe 長奈米棒油胺溶液中。然後將反應溶液在 15 分鐘內逐漸加熱至 280°C。在此溫度下 30 分鐘後獲得 ZnSe 奈米棒耦合件(圖 20B)。吸收開始(圖 20D)顯示顯著紅移。應小心以防止來自鋅及硒單體之 ZnSe 奈米粒子(NP)成核，為此將加熱速率保持在自室溫至 280°C 約 15°C/分鐘。在另一平行比較實驗中，合成條件與上述完全相同，只是在合成開始時未在反應溶液中添加鋅及硒單體。有趣地，在反應在 280°C 下進行 30 分鐘後獲得厚且短之 ZnSe 奈米棒(圖 20C)。相較於原始 ZnSe 長奈米棒，所產生之厚且短奈米棒之吸收開始自 345 nm 紅移至 405 nm (圖 20D)。

該等比較實驗清楚地證明未反應單體在 ZnSe 長奈米棒之穩定中起到關鍵作用且亦用作用於將 ZnSe 棒融合成棒耦合件之材料源。該等結果為所提出之奈米棒耦合件形成機制提供強大的額外證據。

關於兩個奈米棒之間之相互作用之能量考慮因素

考慮三種類型之相互作用以驅動此初始配對，包括晶體-晶體(C-C)及配體-配體(L-L)之間之分散相互作用，以及兩個棒之間之偶極-偶極相互作用(D-D)。

以數值方式計算棒-棒分散相互作用。將結晶核處理成具有適當長度及直徑(90×2.8 nm)之柱狀棒，且將其由約 2 nm 厚油胺殼塗覆。使用表達：

$$W_{vdw}(r) = -\frac{A}{\pi^2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{1}{r^6} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1)$$

其中 A 係用於所考慮之相互作用之適當 Hamaker 常數。用於 ZnSe

之Hamaker值係 1 eV^3 。對於油胺而言，使用 0.34 eV 。

使用此方法及上文所引用之值，發現晶體-晶體(C-C)分散相互作用及配體-配體(L-L)分散相互作用之能量作用分別為 0.050 eV 及 0.53 eV ，或約 $1.1 k_B T / 11.2 k_B T$ (在 280°C 下)。

關於D-D相互作用，相當大之偶極矩係CdSe及ZnSe之纖維鋅礦晶格所固有的，此乃因該等奈米晶體中缺少反對稱性。已顯示奈米棒中之永久偶極矩隨體積而縮放。考慮奈米棒內部之點偶極之均勻分佈。藉由使用下式相對於體積 $V_{1,2}$ 對兩個奈米棒之偶極分佈進行數值積分來計算反向平行定向之奈米棒之偶極-偶極相互作用：

$$W_{\text{偶極矩}}(r) = -\rho^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{-3(\hat{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r}) + \hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} d\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 \quad (2)$$

其中 $\hat{\mu}_{1,2}$ 係沿奈米棒之c軸之單位向量， $\hat{r}_{1,2}$ 係奈米棒內部之點偶極之位置， $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ， $\hat{r} = \vec{r}/r$ 且 $r = |\vec{r}|$ 。使用油胺⁶ (介電常數為約2)作為溶劑及覆蓋層兩者。假定類似於CdSe之永久偶極矩($\rho = 0.55$ 德拜(Debye)/ nm^3)^{4,5,7}及 550 nm^3 之體積，計算305德拜/ZnSe奈米棒之偶極矩。因此，將兩個自無限大至 $d_s = 2.1 \text{ nm}$ 之相反偶極矩(圖18G，13E) (由覆蓋油胺配體規定之兩個奈米棒表面之間之最終間隔)拉在一起所產生之能量增益係 0.042 eV ，此與在 280°C 下之熱能 $1 k_B T$ 相當。

使用其他烷基胺合成ZnSe奈米棒耦合件-對於棒間距離之控制

已採用具有其他烷基胺(包括ODA及HDA)代替油胺之ZnSe奈米棒耦合件合成途徑(圖22)。考慮到ODA係線性分子，而油胺具有具C=C雙鍵之順式-幾何形狀，ODA分子之長度略長於油胺分子。結果顯示，在ODA中合成之ZnSe奈米棒耦合件在兩個長臂之間之間隔略大於彼等在油胺中獲得者。此清楚地證明促使奈米棒耦合件形成之自限制性自裝配機制並不僅限於油胺，且亦適用於其他長鏈烷基胺，從而證明此合成途徑之一般性。此外，對於配體之修改提供對於棒耦合件

結構中兩個棒臂之間之距離之控制度。

電子結構計算

為了研究ZnSe奈米棒耦合件之電子結構，且特定而言為了比較其與類似長度及直徑之奈米棒之電子結構，利用有限井有效質量近似(EMA)方法。在EMA內，將侷限於粒子之受激發電荷載體建模為盒中粒子。在此近似下，用於電子(電洞)包封波函數 φ_a 之薛丁格方程(Schrödinger equation)定義為

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_a^*} \nabla^2 + V_a \right) \varphi_a = E_a \varphi_a, \quad a=e/h \quad (3)$$

其中 \hbar 係約化普朗克常數(reduced Planck constant)， m_a^* 係約化質量且 V_a 係施加於介質中之電荷載體之勢能。總激子能量近似為

$$E = E_{bg} + E_e + E_h \quad (4)$$

其中 E_{bg} 係主體之能帶隙。粒子內之電荷載體之勢能視為0。將確定孔壁高度之粒子外部勢能設定為 $V_{配體} = [E_{LH}(\text{配體}) - E_{bg}(\text{ZnSe})]/2$ ，其中 $E_{LH}(\text{配體})$ 係配體之LUMO能量與HOMO能量之間之能量差。對油胺而言， $E_{LH}(\text{配體}) = 4.430\text{eV}$ 。在計算中，忽略了對於伸長系統不容易獲得之庫倫相互作用項，且可進一步轉變激子能量。

由於奈米棒耦合件之相對複雜之幾何結構，因此不能以分析方式獲得薛丁格方程之解，且因此在有限元數值方法中使用COMSOL軟體對電子及電洞波函數(分別為 φ_e 及 φ_h)進行數值求解。僅關於纖維鋅礦ZnSe實施少數理論計算及實驗量測，且因此文獻中對於纖維鋅礦ZnSe之能帶隙與電子及電洞之有效質量兩者之值係相當分散的。電洞態對應於在此系統中之價帶-邊緣態中佔優勢之重電洞。

針對類似尺寸之系統獲得奈米棒耦合件之電子結構與單奈米棒之電子結構之間之比較。對於兩種系統而言，將粒子長度設定為90 nm且將棒直徑(長邊緣)設定為2.8 nm。將短邊緣直徑設定為3.7 nm且

將兩個構成棒耦合件之棒之間之間隔設定為2.1 nm。根據自TEM影像獲取之尺寸設定所有幾何參數。將粒子嵌入有機材料環境中，將邊緣處之波函數設定為0。增加環境尺寸直至本徵值差低於 10^{-4} eV，省略關於解之邊界偽影(boundary artifact)。

價帶態及導帶態兩者之能帶-邊緣態主要侷限於棒耦合件之角部。較高態與粒子之「長邊緣」有關，且對應於單奈米棒態。由於由短邊緣連接之角部之鄰近性，因此侷限於該等角部中之波函數之間之強重疊導致形成「鍵結」及「反鍵結」短邊緣態。儘管「鍵結」及「反鍵結」兩者皆係作為最低價帶態獲得，但在導帶中，「反鍵結」態因電子之低有效質量而具有顯著更高之能量。

應強調，上述模型僅獲得用於精確能量值之第一近似。為了提供電子結構(包括電洞態混合、電子精細結構及偶極矩誘導效應)之更詳細之照片，需要更複雜之建模，此超出上述計算範圍。

	ZnSe	環境
m_e^*	$0.16 m_e$	$1 m_e$
m_{hh}^*	$0.6 m_e$	$1 m_e$
E_{bg}	2.837eV	4.430eV
V_e	0	0.7965eV
V_h	0	0.7965eV

表1. ZnSe之主體能帶隙能量及有效質量

ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒之結構表徵及其光譜術

為了增加系統之發射量子產率並消除表面陷阱，使用引晶生長方法使ZnSe奈米棒耦合件與Cd及S前體在高溫下反應。TEM影像提供在反應後奈米棒耦合件與奈米棒兩者之尺寸相較其各別原始對應物增加的證據。奈米棒耦合件之每兩種奈米組份之間之間隔係明顯的，指示奈米棒耦合件結構特徵在反應後保留。

所得奈米棒耦合件及奈米棒之吸收譜相較於各別原始ZnSe粒子顯示大的紅移。此歸因於部分陽離子交換，形成ZnCdSe合金結構、之後形成薄CdS殼。奈米粒子具有尖銳吸收激子特徵，表明相對窄之大小分佈，如亦藉由TEM量測所確認。所得ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒顯示與無顯著俘獲態發射之能帶隙躍遷相關之尖銳發射峰。

ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒之HRTEM影像及XRD

HRTEM影像顯示ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件與奈米棒兩者在與Cd及S反應後皆保留各別獨特結構特徵。ZnCdSe/CdS奈米棒耦合件及奈米棒之XRD圖案之(002)及(110)峰之角度相較於CdS之角度微小地位移至較低角度，此再次指示在與Cd及S反應期間發生自ZnSe至CdSe之部分陽離子交換，且伴有薄CdS殼生長。

奈米棒耦合件特徵之控制

I) 奈米棒耦合件之短臂之直徑控制：可藉由控制鋅及硒前體之量及280°C下之短臂生長之反應時間來調節棒耦合件之短臂之直徑。奈米棒耦合件係藉由ZnSe長奈米棒純化及再添加單體方法來形成。

兩個奈米棒在280°C下初始融合後，將額外單體添加至反應溶液中且其生長至奈米棒耦合件之短臂上，使得短臂遠厚於長臂，如藉由其中觀察到奈米棒耦合件之短臂之較佳對比度之TEM影像所證明。

*II) 奈米棒耦合件之長臂之直徑控制*係藉由純化及再添加單體方法實施，如不存在鋅及硒單體之另一平行比較實驗中所述。奈米棒耦合件係藉由ZnSe長奈米棒純化及再添加單體方法來形成。具有合意直徑之ZnSe奈米棒係利用對在鋅及硒單體不存在下於280°C下之反應時間之控制來產生。以具有大直徑之ZnSe奈米棒開始，純化及再添加單體方法產生具有大直徑長臂之奈米棒耦合件。

III) 奈米棒耦合件之長臂之長度控制：此可藉由選擇具有不同長度之ZnSe奈米棒來調節，其中藉由調節用於在230°C下生長之反應時

間成功地達成ZnSe奈米棒之長度控制。以具有不同長度之ZnSe奈米棒開始，純化及再添加單體方法可產生具有受控長度之ZnSe奈米棒耦合件。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種製備鋅硫族化合物奈米結構之方法，該方法包含以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之最低速率使鋅硫族化合物奈米線逐漸退火以將該等鋅硫族化合物奈米線轉換成該等鋅硫族化合物奈米結構，其中該等鋅硫族化合物奈米結構係選自鋅硫族化合物奈米棒及四邊形鋅硫族化合物奈米結構。
2. 如請求項1之方法，其中該等鋅硫族化合物奈米線係藉由使鋅硫族化合物單體在允許形成該等奈米線之條件下反應來製備。
3. 如請求項1之方法，其中該等鋅硫族化合物奈米線呈進一步包含鋅硫族化合物單體之鋅硫族化合物奈米線溶液之形式。
4. 如請求項1之方法，其中該等鋅硫族化合物奈米線呈實質上不含鋅硫族化合物單體之鋅硫族化合物奈米線溶液之形式。
5. 如請求項4之方法，該方法用於製備鋅硫族化合物奈米棒，該方法包含使該包含鋅硫族化合物奈米線之溶液在允許質量再分佈或質量擴散之條件下逐漸退火以由此形成該等鋅硫族化合物奈米棒。
6. 如請求項5之方法，其包含：

使該鋅硫族化合物奈米線溶液在介質中以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之最低速率逐漸退火，該介質不含或實質上不含鋅硫族化合物單體；

以由此將該介質中之該等奈米線轉換成該等奈米棒。
7. 如請求項6之方法，該方法包含獲得介質中之奈米線溶液且在實現逐漸退火前純化該溶液之步驟。
8. 如請求項6之方法，該方法包含：

獲得介質中之奈米線，

純化該介質以使該介質不含鋅硫族化合物單體或將該等單體

之濃度降低到低於原始單體濃度之10%；及

使該介質逐漸退火；

以由此將該介質中之該等奈米線轉換成該等奈米棒。

9. 如請求項6之方法，該方法包含：

獲得由液體介質中之鋅硫族化合物奈米線及至少一種胺化合物組成之溶液；及

在允許於該奈米線溶液中之材料擴散/質量再分佈之條件下使該溶液逐漸退火；

以由此將該溶液中之該等奈米線轉換成該等奈米棒。

10. 如請求項3之方法，該方法包含：

用一定量之鋅硫族化合物單體處理該包含鋅硫族化合物奈米線之介質；該等單體係選自含有鋅與硫族元素兩者之單一來源單體及鋅前體與硫族元素前體之混合物；及

使該包含該等奈米線及單體之介質逐漸退火；

以由此將該介質中之該等奈米線轉換成四邊形鋅硫族化合物奈米結構。

11. 如請求項10之方法，其中該四邊形鋅硫族化合物奈米結構具有框架樣結構，其中四條邊中之每一者於角部處接合或融合以包圍不含金屬之空間。

12. 如請求項11之方法，其中該四邊形鋅硫族化合物奈米結構係在實質上2D之四邊奈米結構中選擇。

13. 如請求項12之方法，其中該四邊形鋅硫族化合物奈米結構係選自正方形、菱形、矩形、平行四邊形、梯形及風箏形。

14. 如請求項12之方法，其中該四邊形鋅硫族化合物奈米結構呈矩形形式，其中至少兩個相對面係平行的及/或具有實質上相同之長度、寬度及/或縱橫比。

- 15.** 一種製備四邊形金屬硫族化合物奈米結構之方法，該方法包含：
- 用一定量之金屬硫族化合物單體處理包含金屬硫族化合物奈米線之介質；該等單體係選自含有金屬離子與硫族元素兩者之單一來源單體及金屬前體與硫族元素前體之混合物；及
- 使該包含該等奈米線及單體之介質逐漸退火；
- 以由此將該介質中之該等奈米線轉換成四邊形金屬硫族化合物奈米結構。
- 16.** 如請求項15之方法，其中該四邊形金屬硫族化合物奈米結構具有框架樣結構，其中四條邊中之每一者於角部處接合或融合以包圍不含金屬之空間。
- 17.** 如請求項15或16之方法，其中金屬係Zn、Cd、Cu、In、Hg、Ga、Sb、S、Ag或Pb。
- 18.** 如請求項17之方法，其中該金屬係鋅。
- 19.** 如請求項15或16之方法，其中該四邊形金屬硫族化合物奈米結構係在實質上2D之四邊奈米結構中選擇。
- 20.** 如請求項19之方法，其中該四邊形金屬硫族化合物奈米結構係選自正方形、菱形、矩形、平行四邊形、梯形及風箏形。
- 21.** 如請求項20之方法，其中該四邊形金屬硫族化合物奈米結構呈矩形形式，其中至少兩個相對面係平行的及/或具有實質上相同之長度、寬度及/或縱橫比。
- 22.** 一種四邊形鋅硫族化合物奈米結構，其具有框架樣結構，其中四條邊中之每一者於角部處接合或融合以包圍不含金屬之空間。

圖式

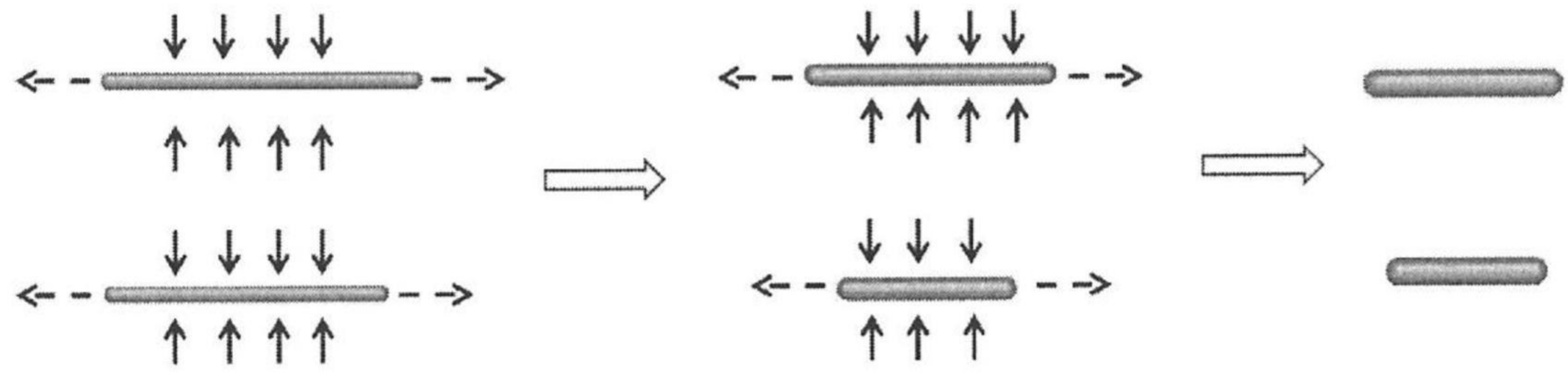


圖 1A

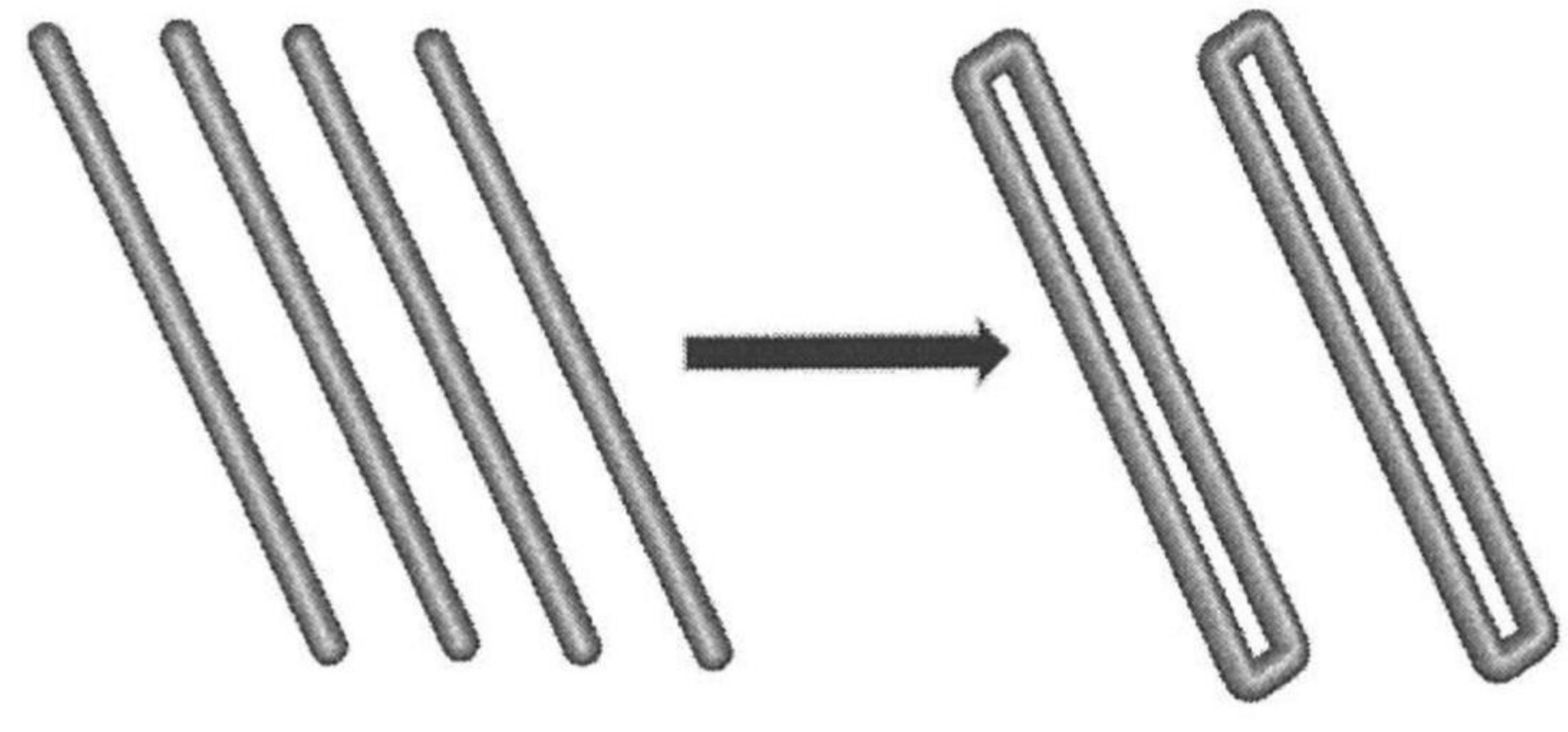


圖 1B

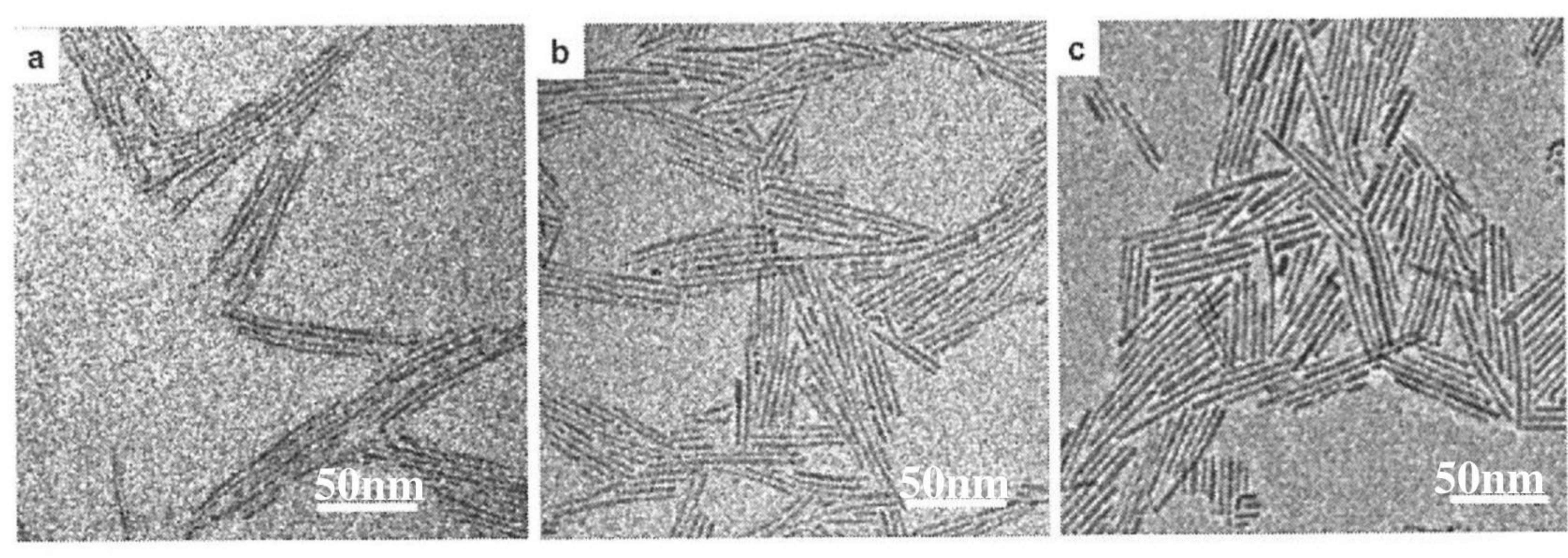


圖 2A

圖 2B

圖 2C

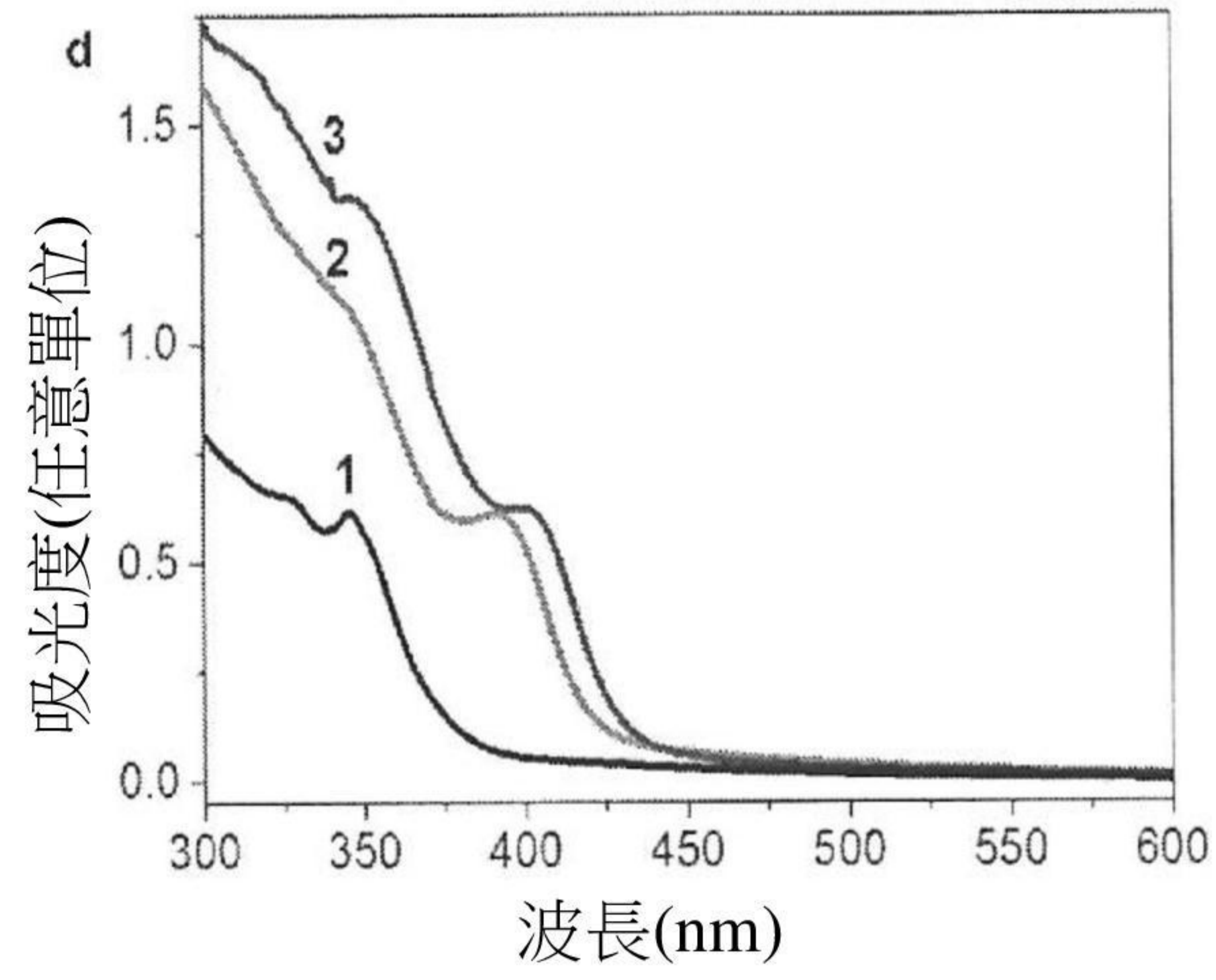


圖 2D

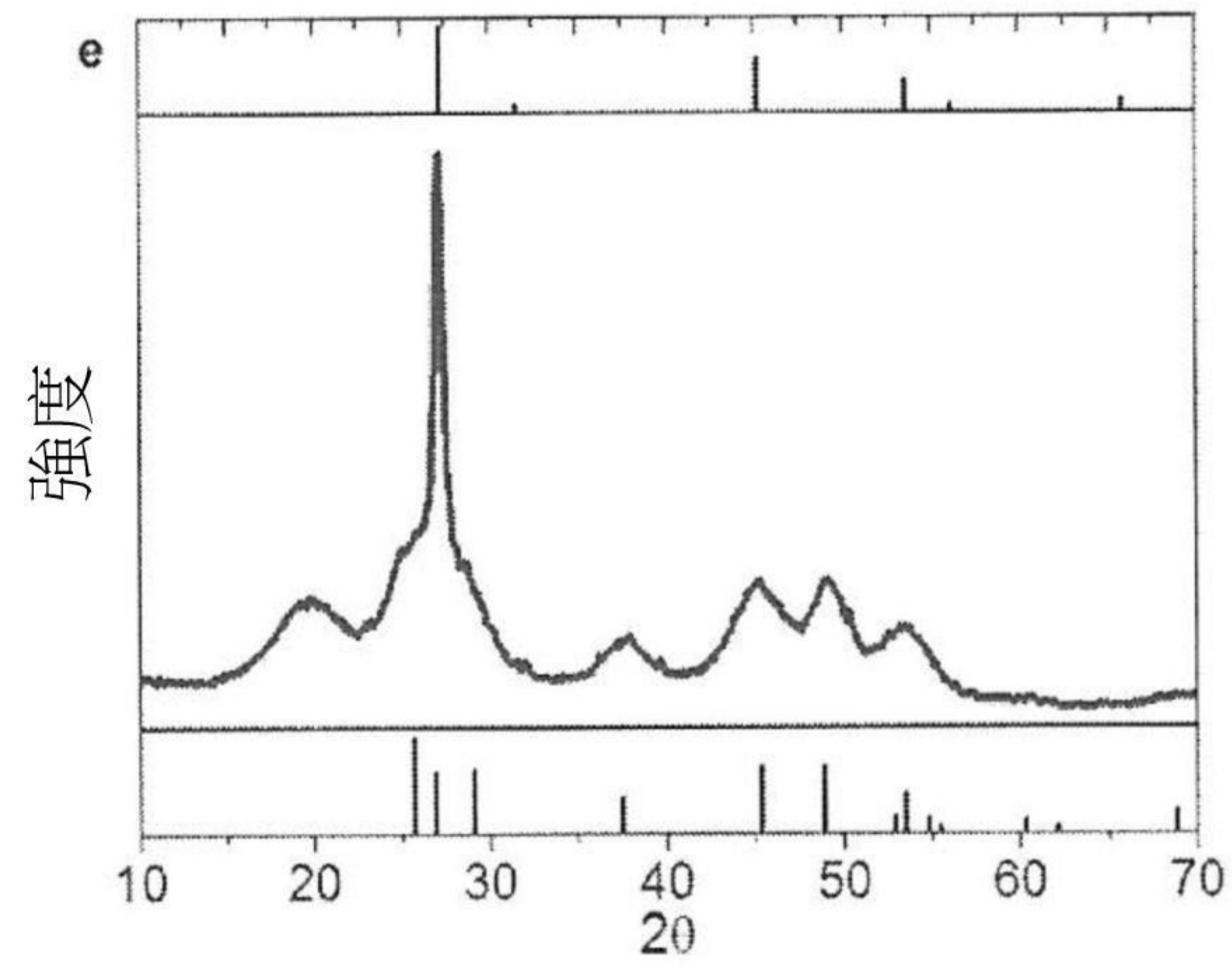


圖 2E

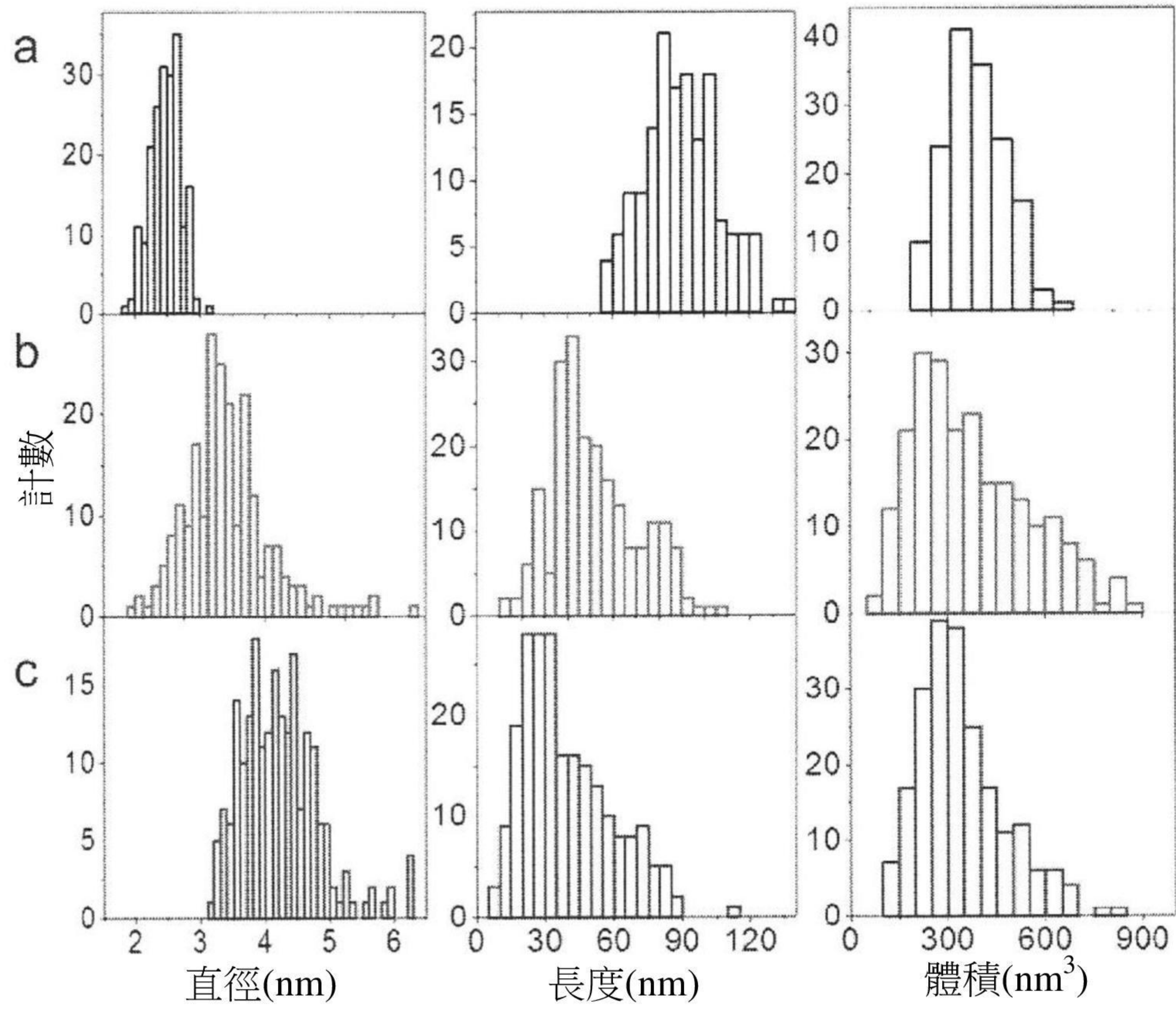


圖 3A-C

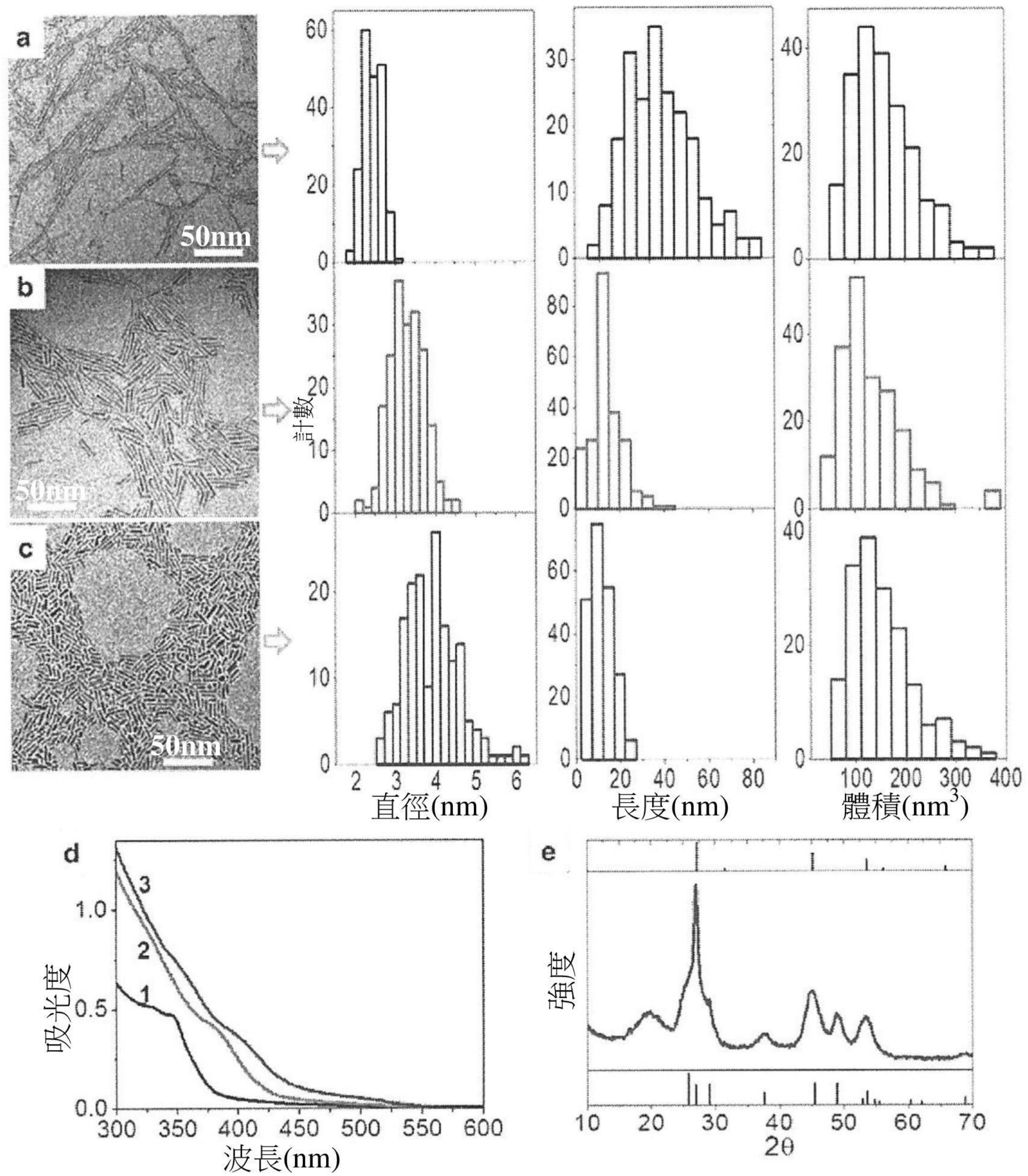


圖 4A-E

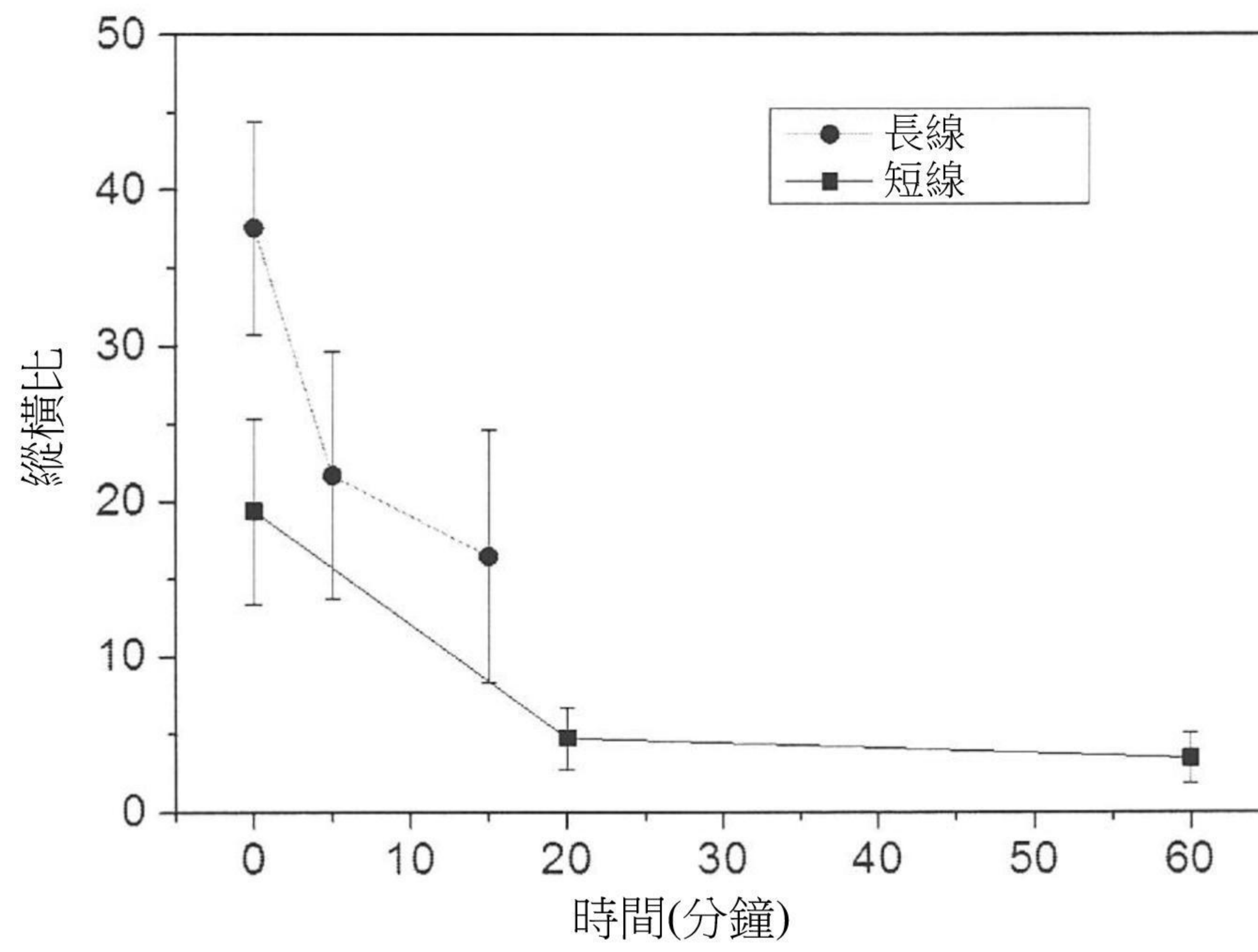


圖 5

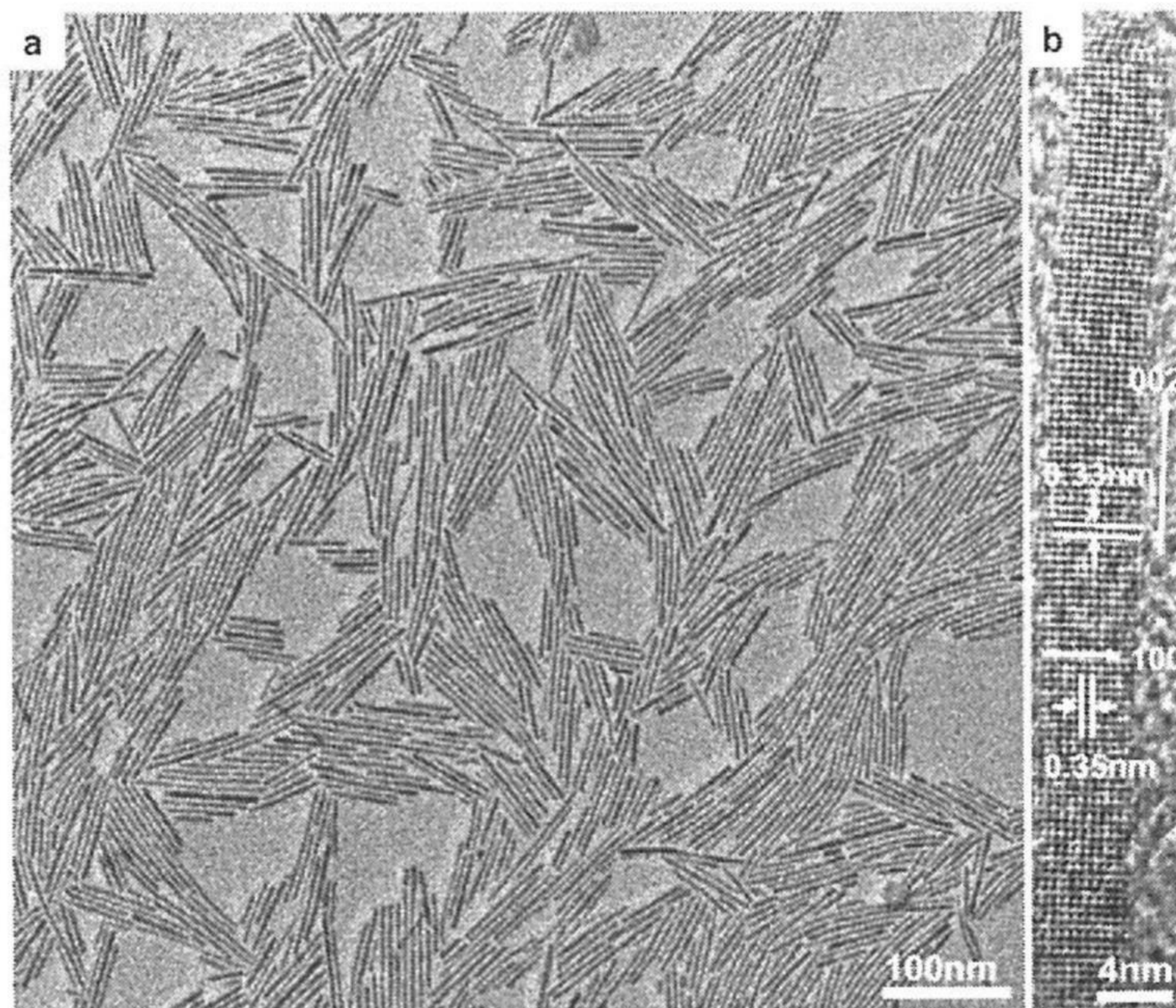


圖 6A-B

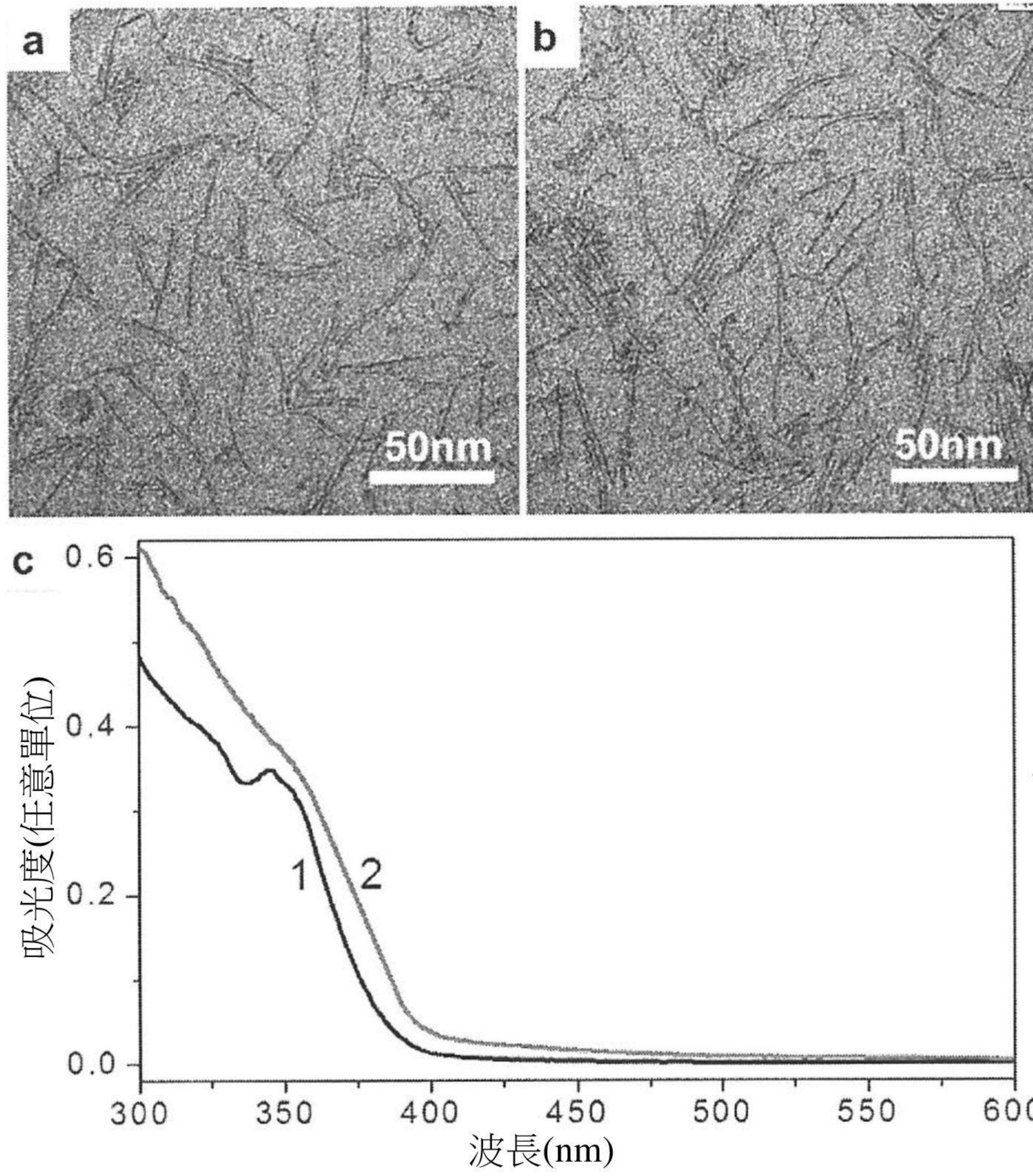


圖 7A-C

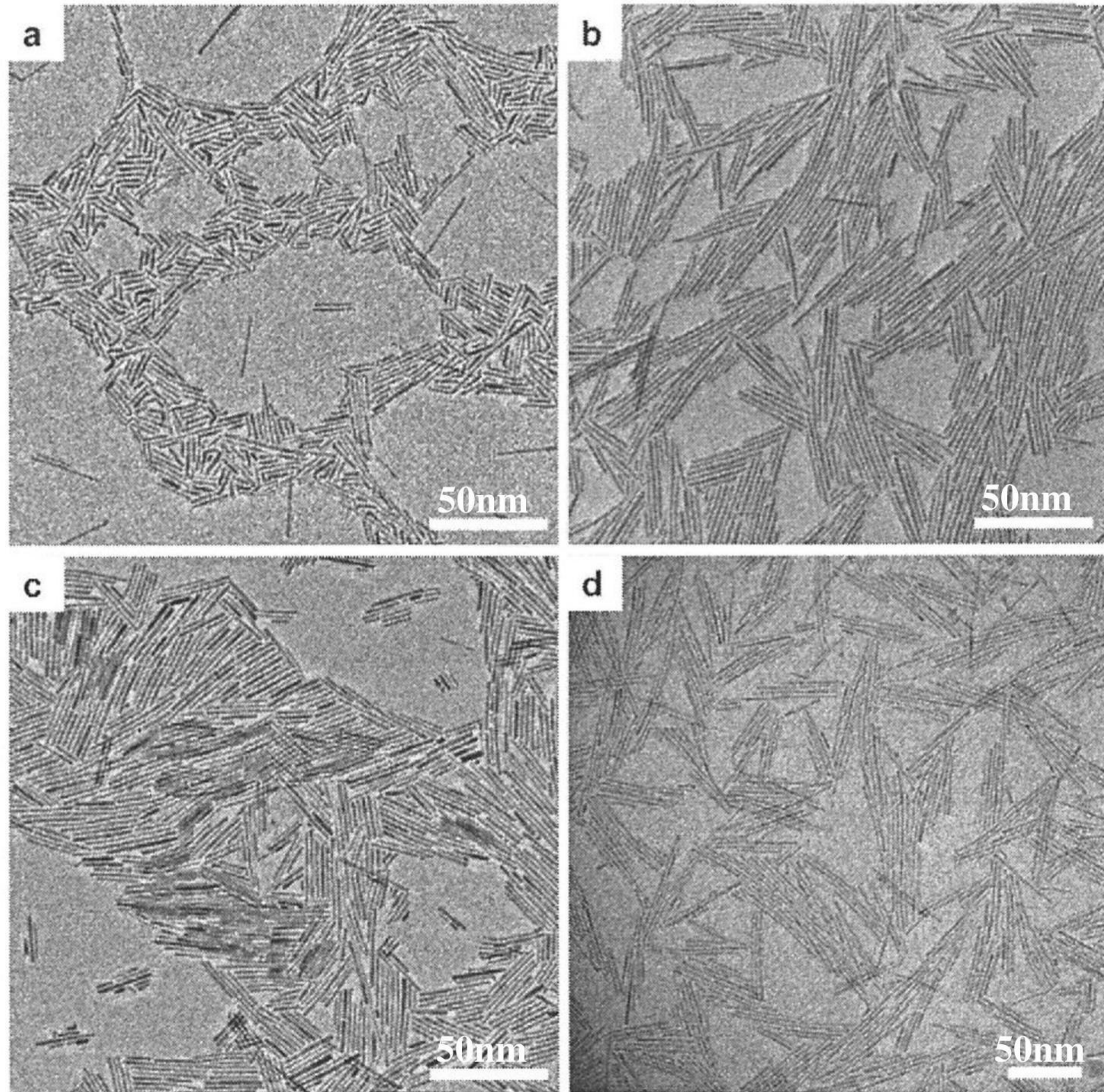


圖 8A-D

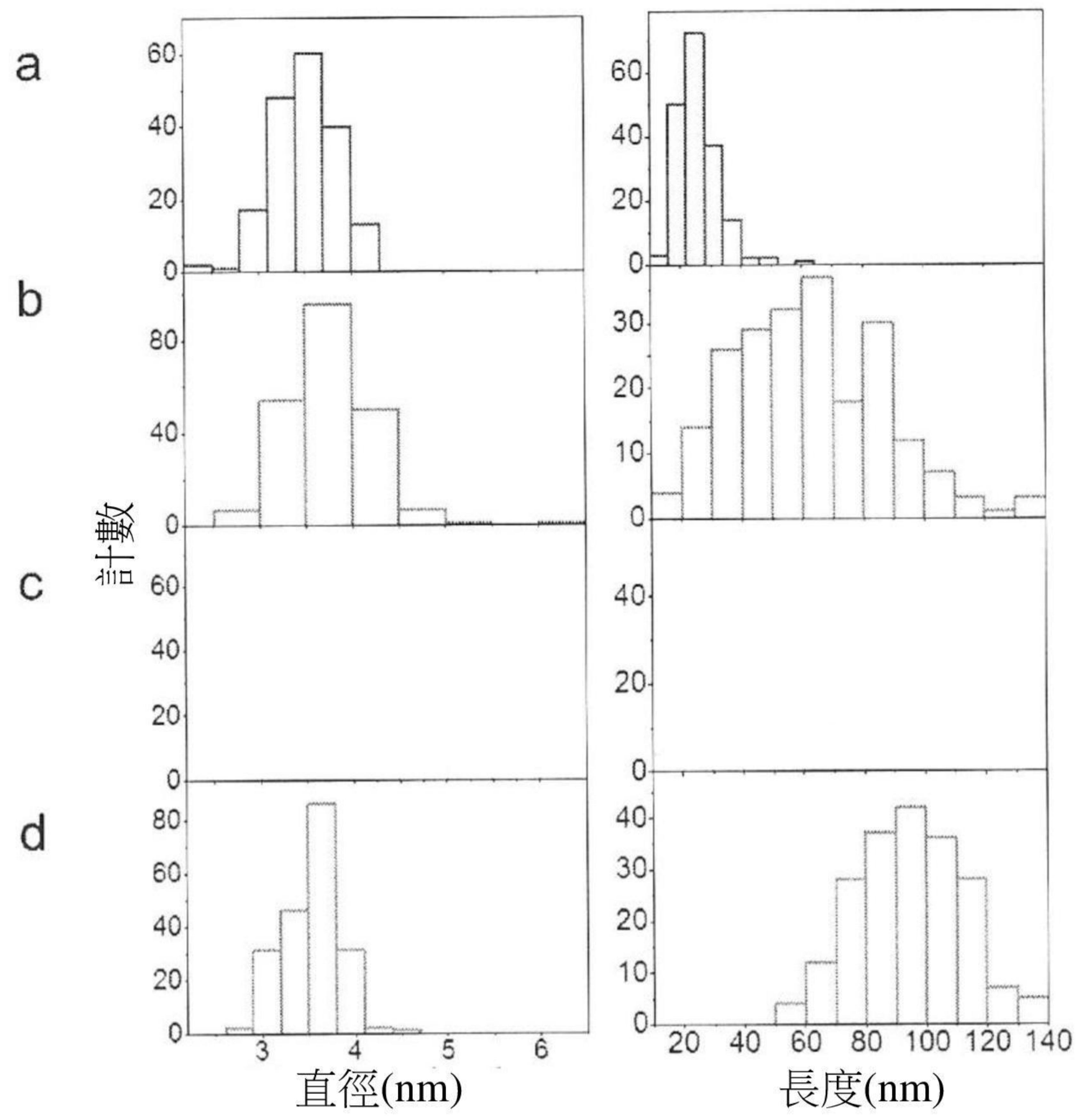


圖 9A-D

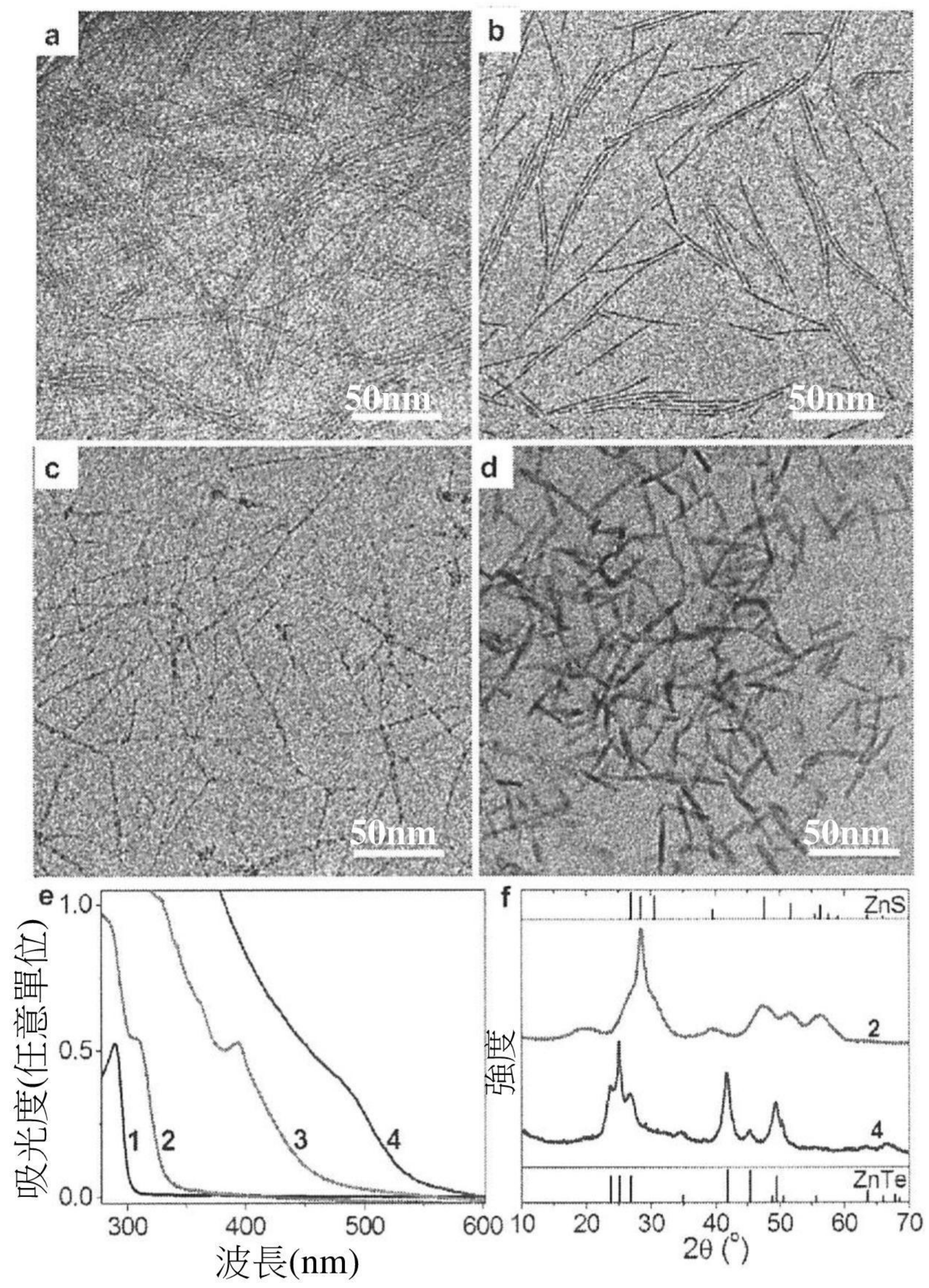


圖 10A-F

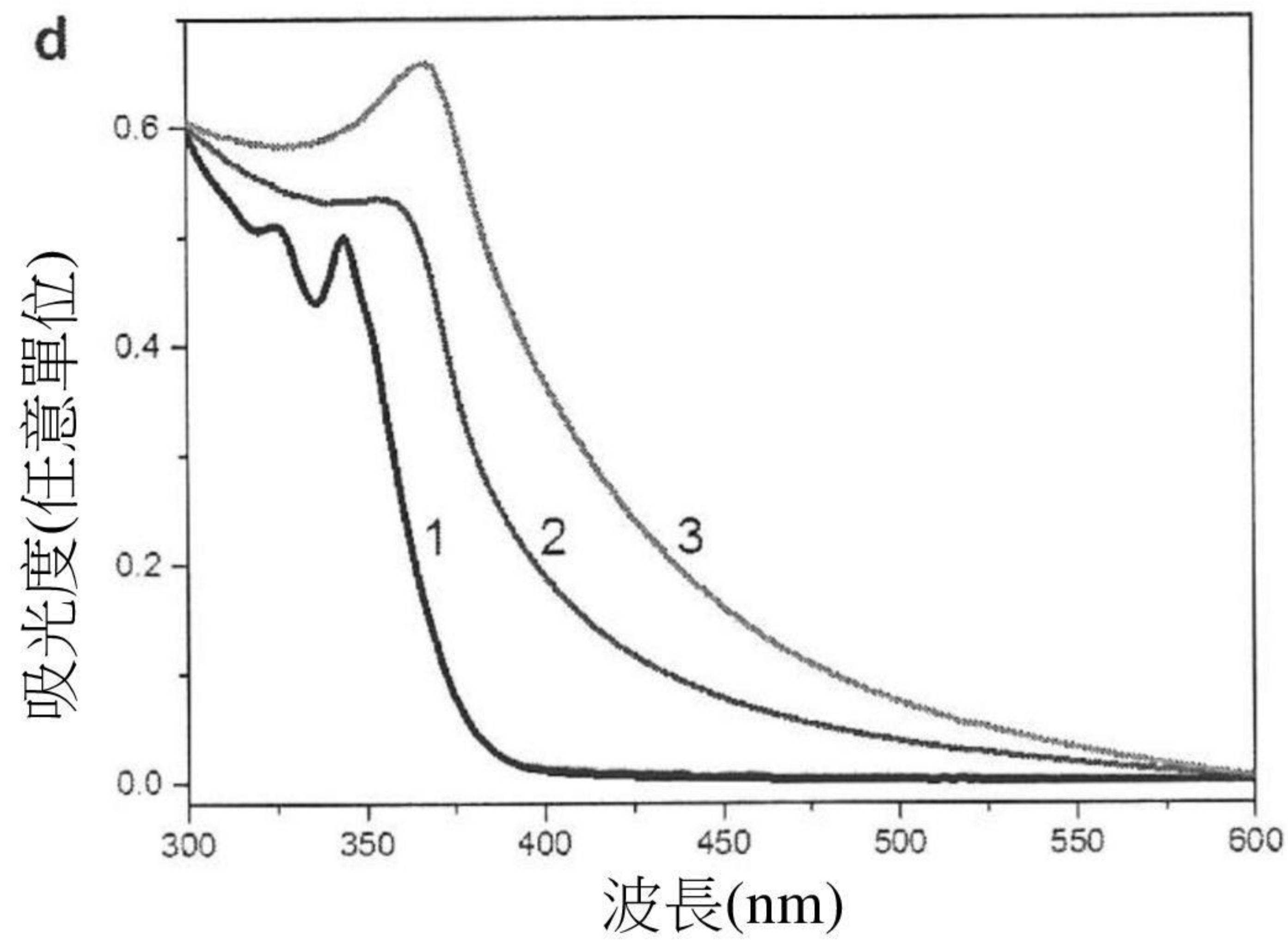
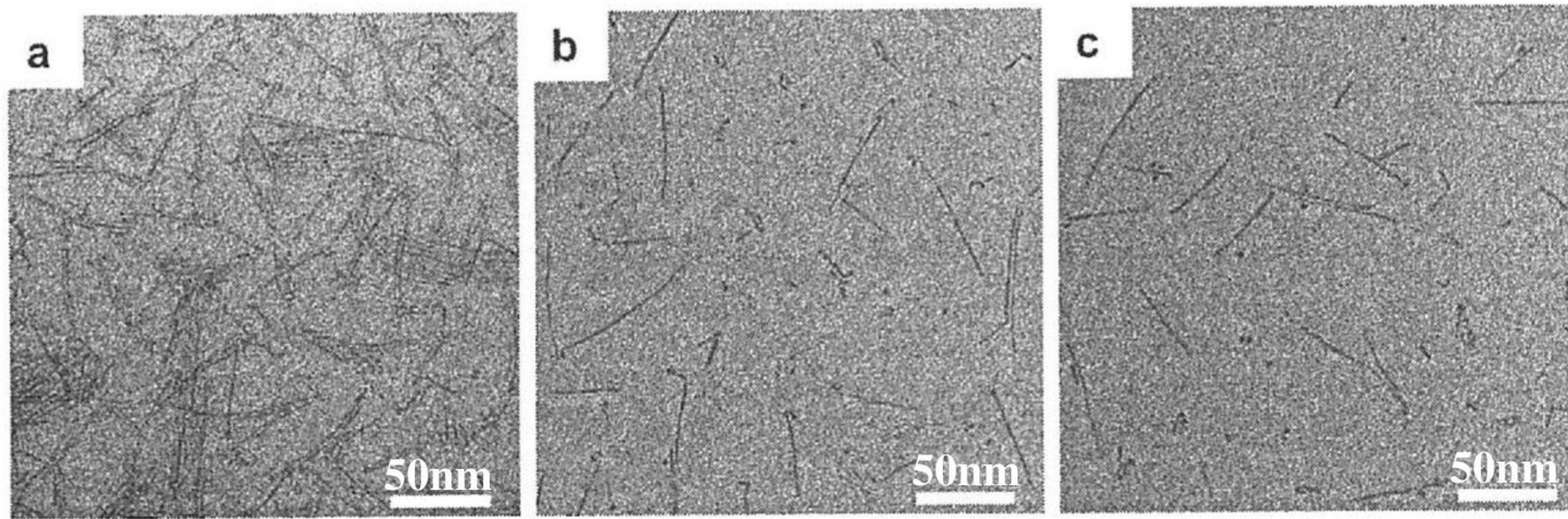


圖 11A-D

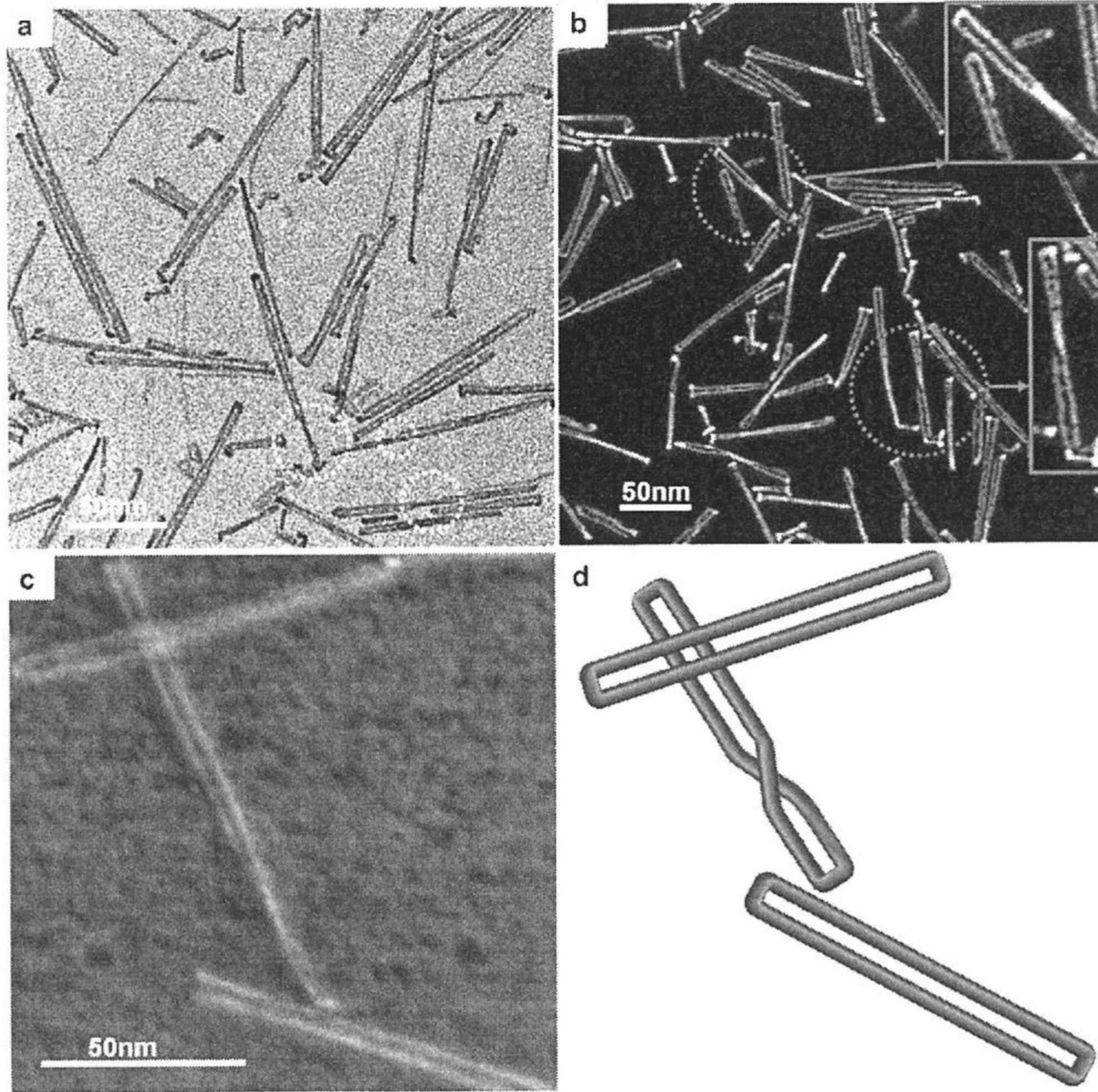


圖 12A-D

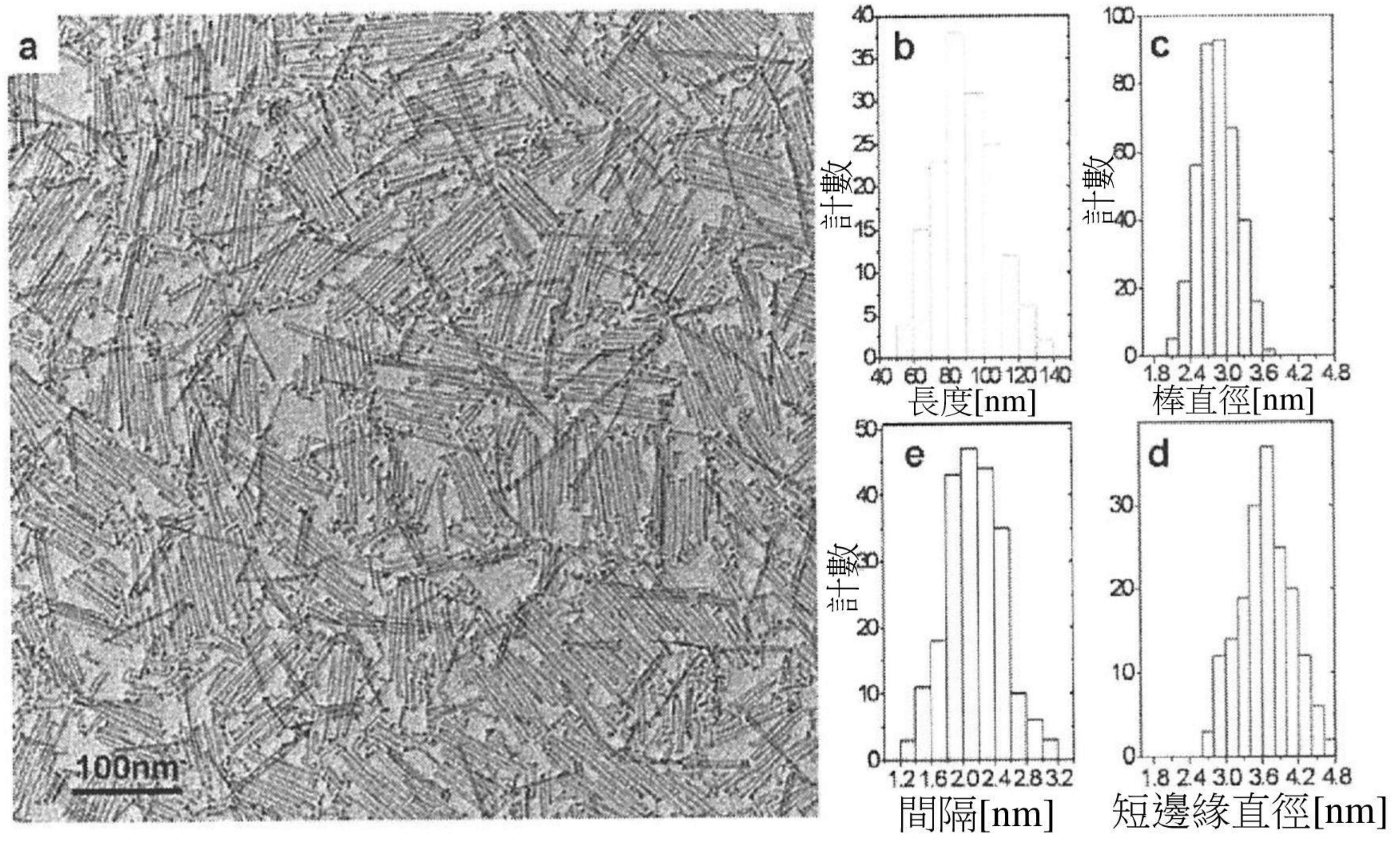


圖 13A-E

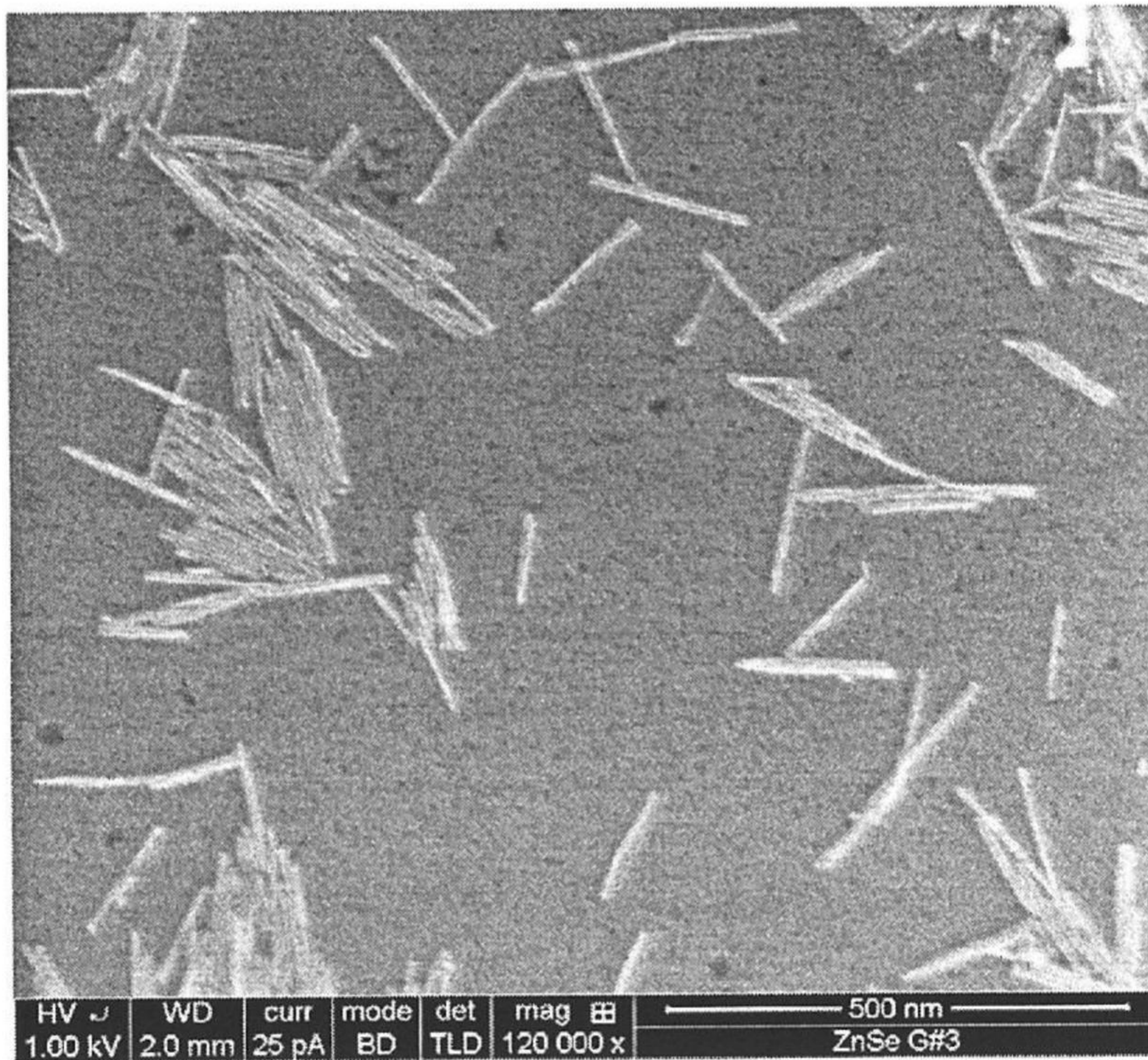


圖 14

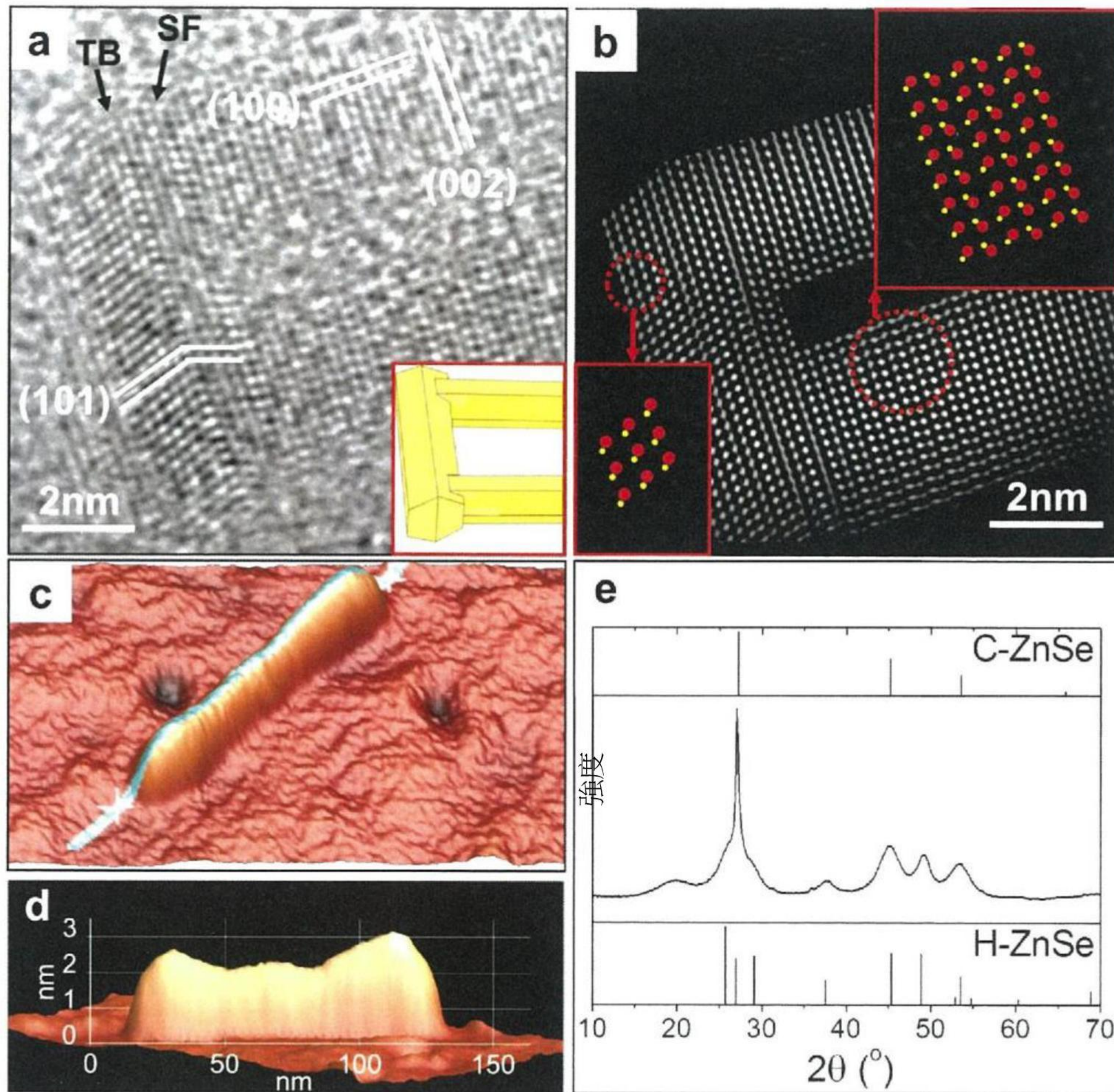


圖 15A-E

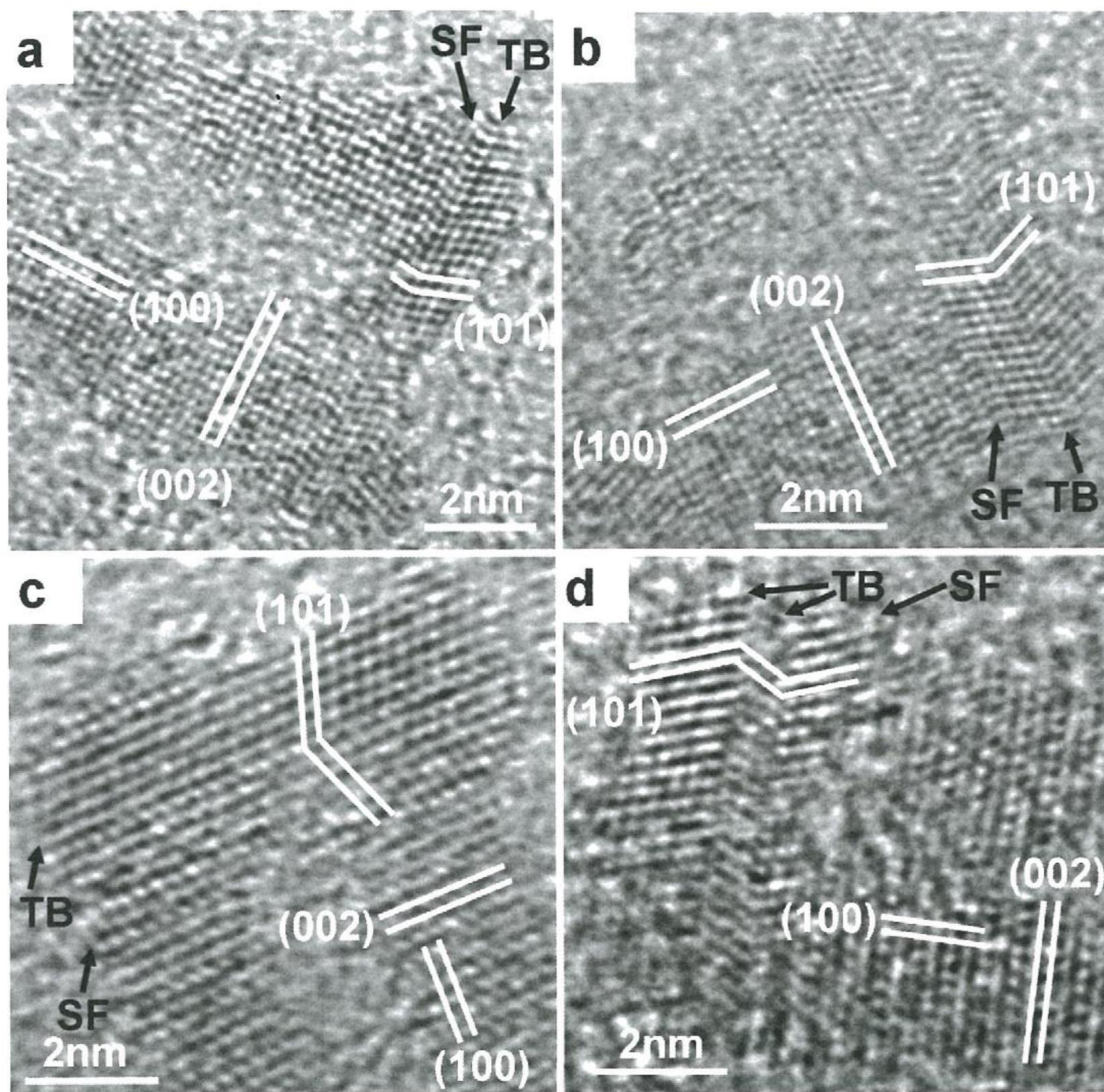


圖 16A-D

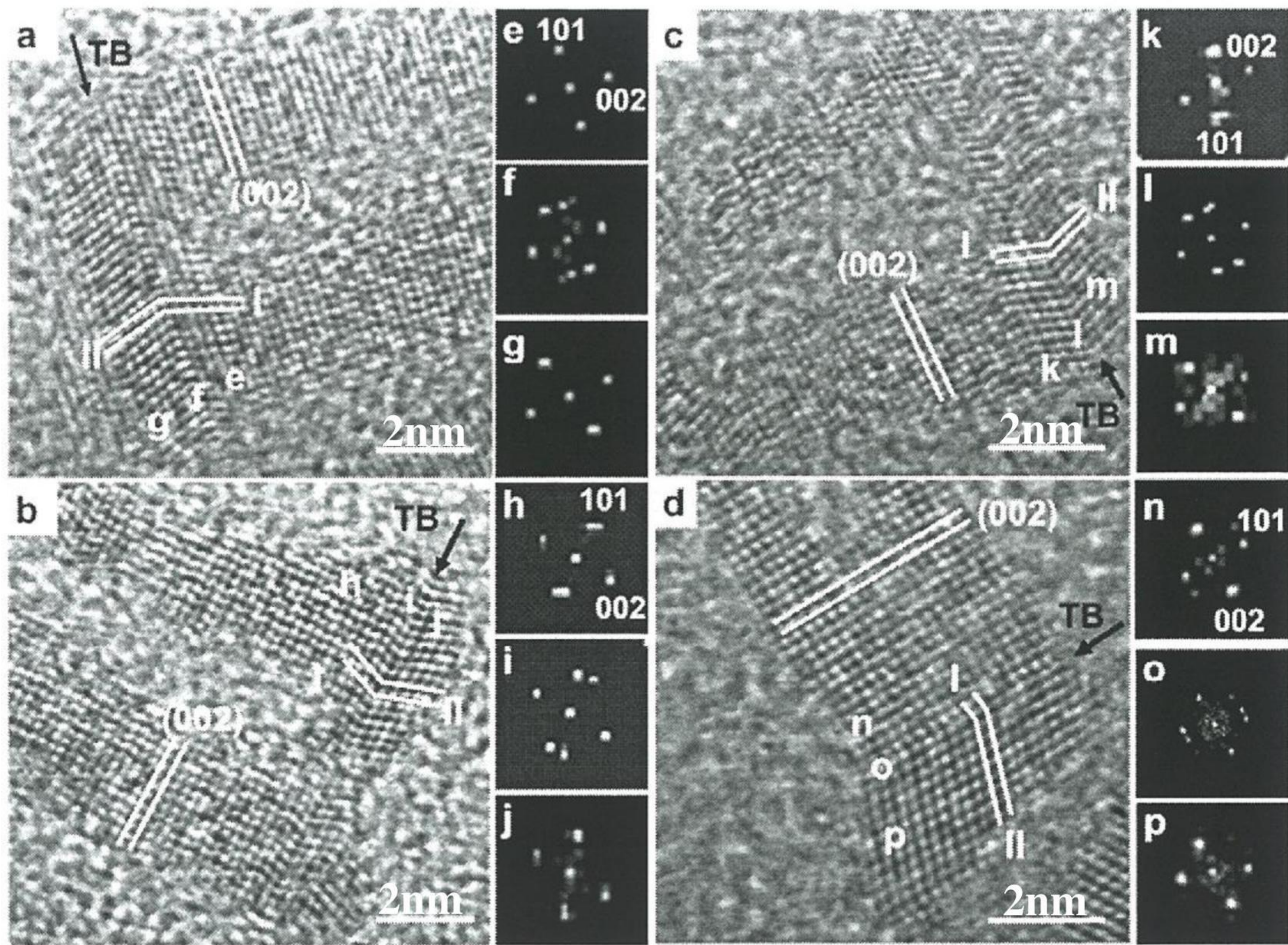


圖 17A-P

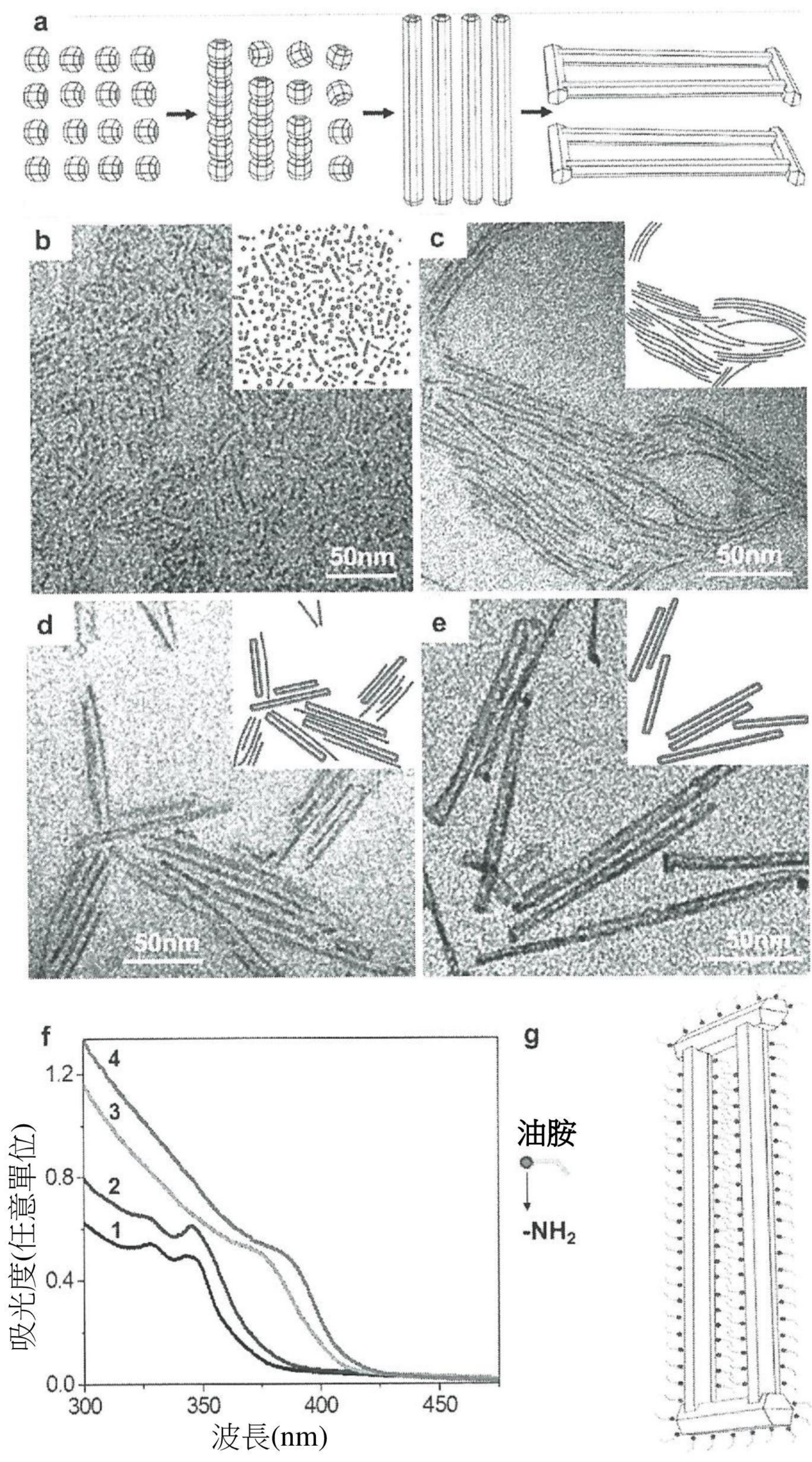


圖 18A-G

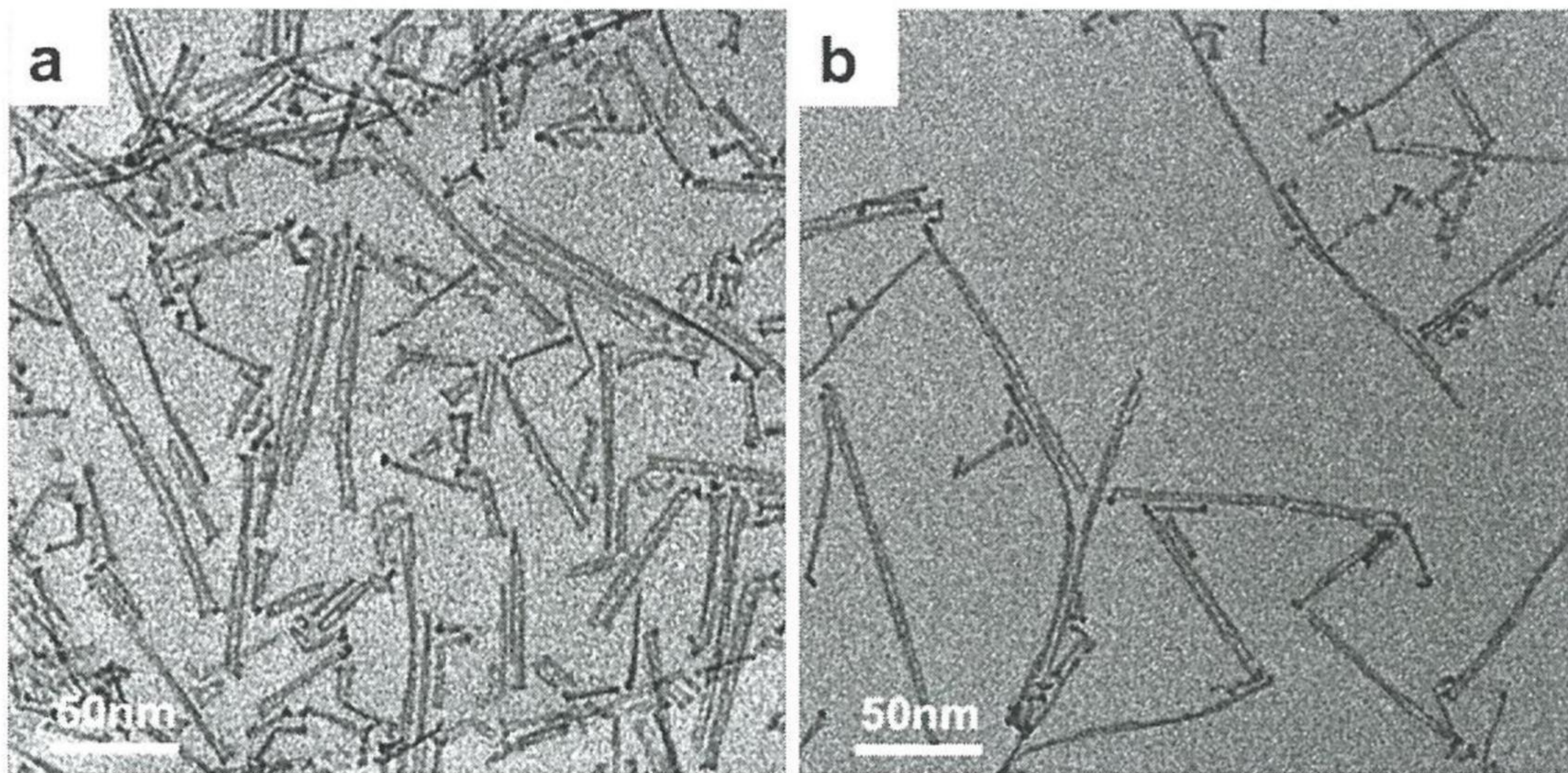


圖 19A-B

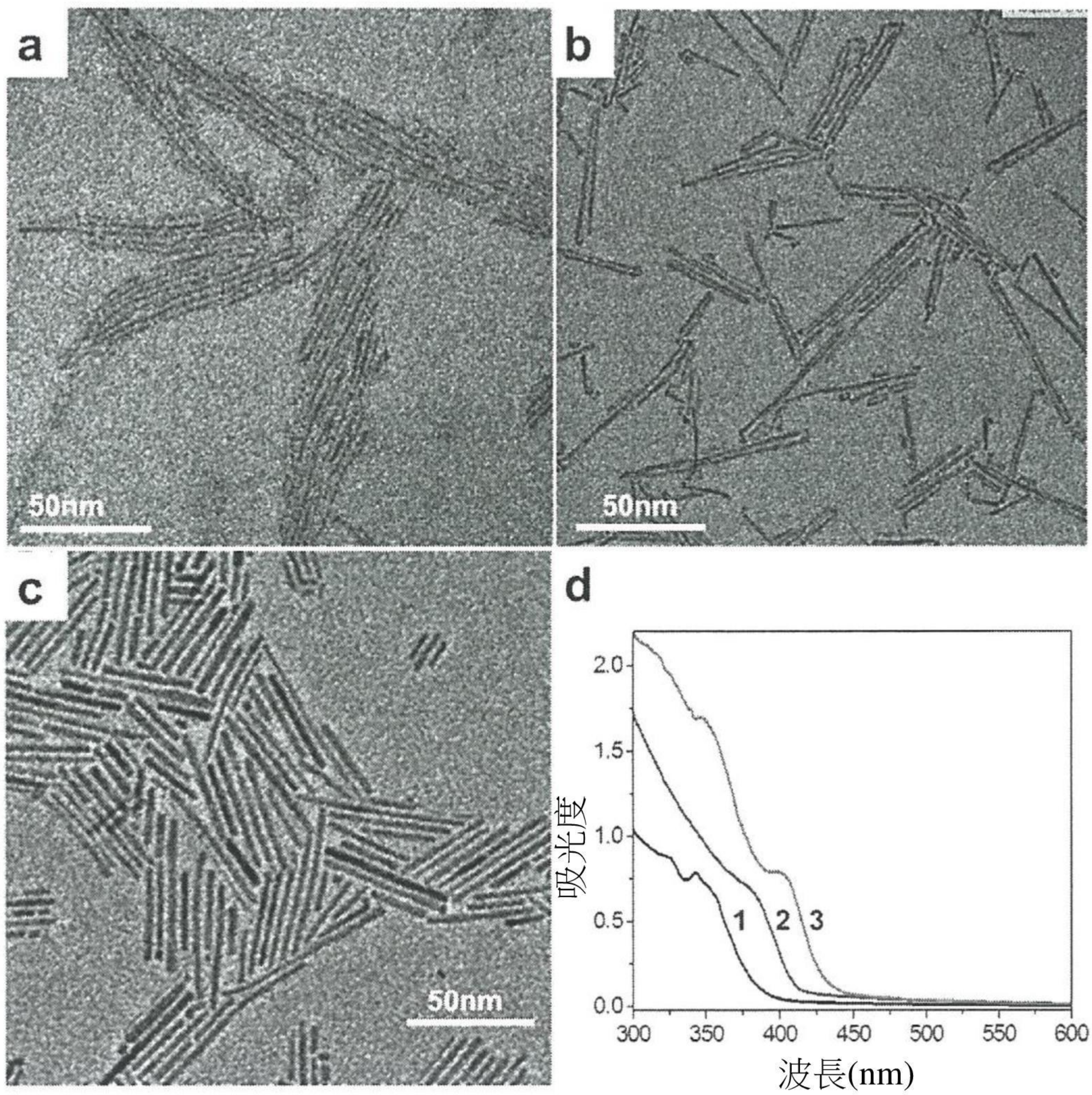


圖 20A-D

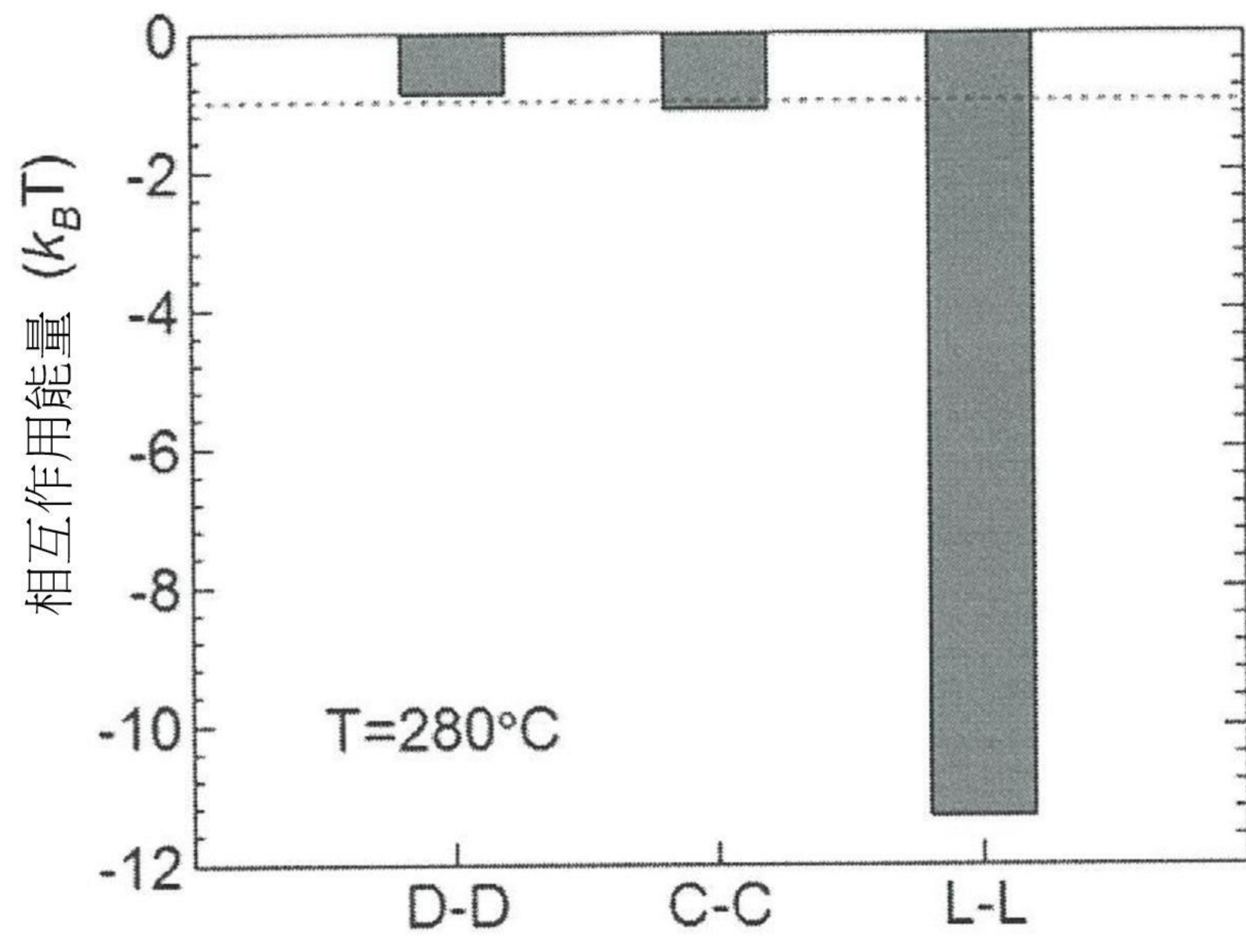


圖 21

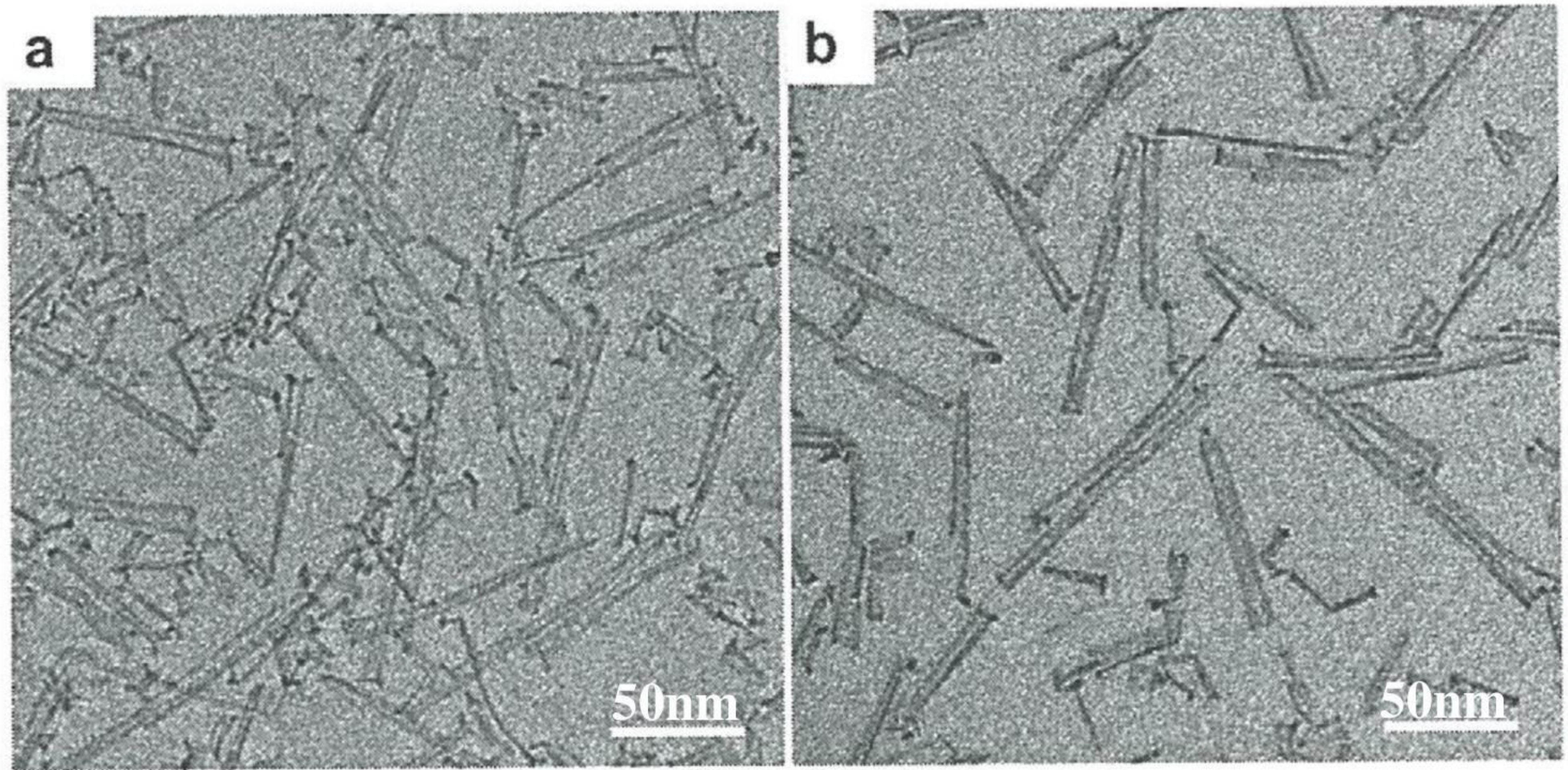


圖 22A-B

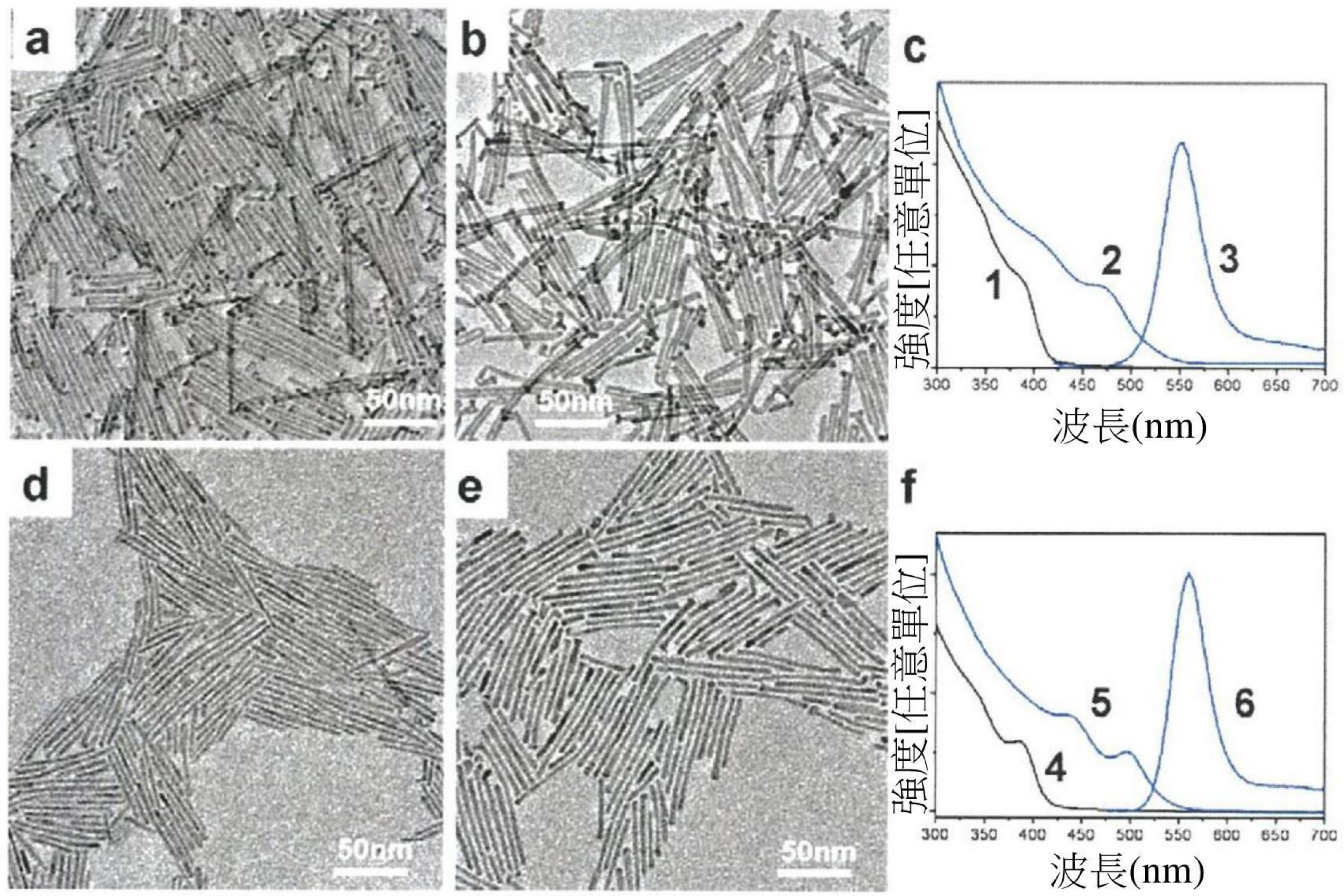


圖 23A-F

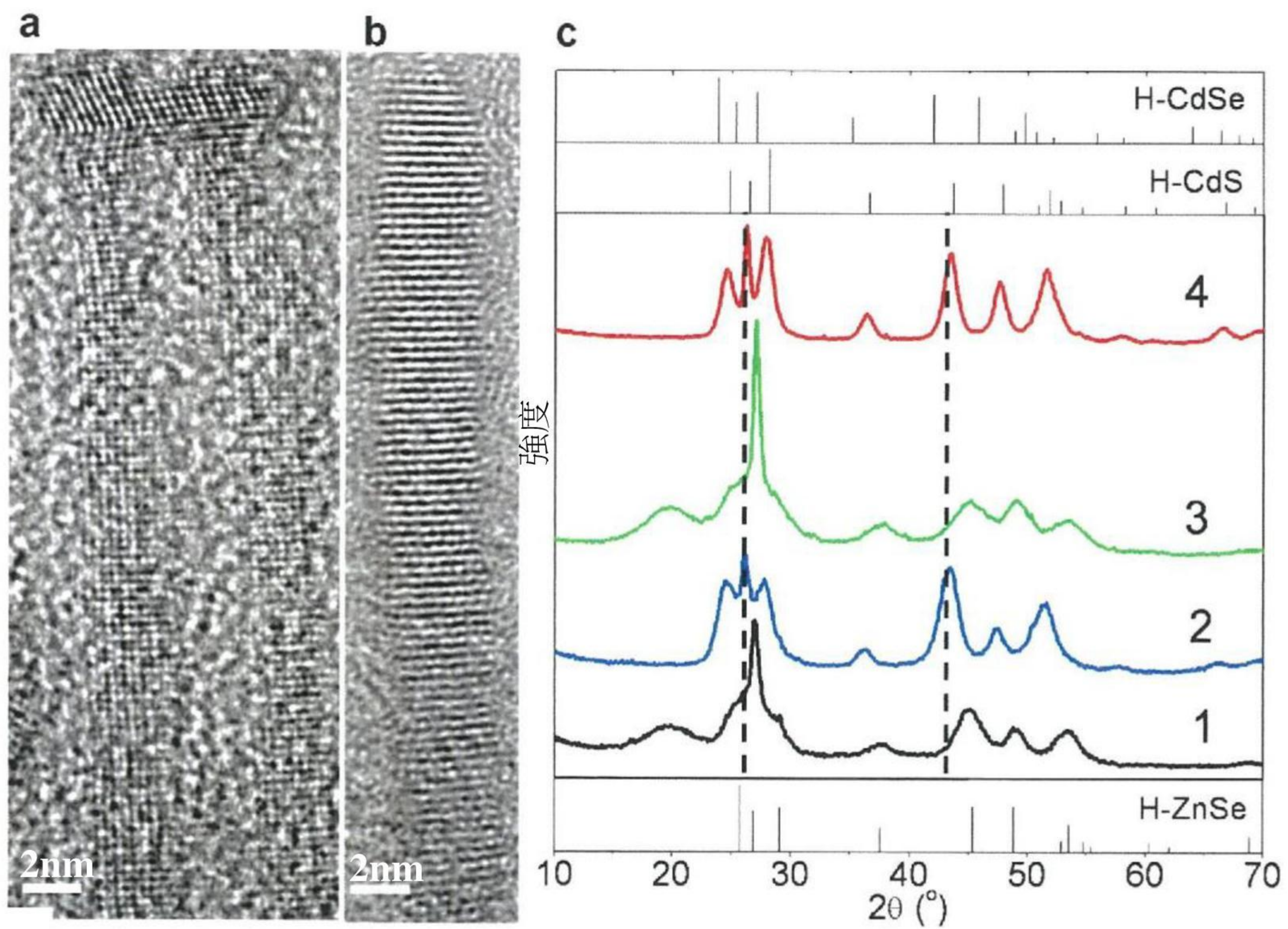


圖 24A-C

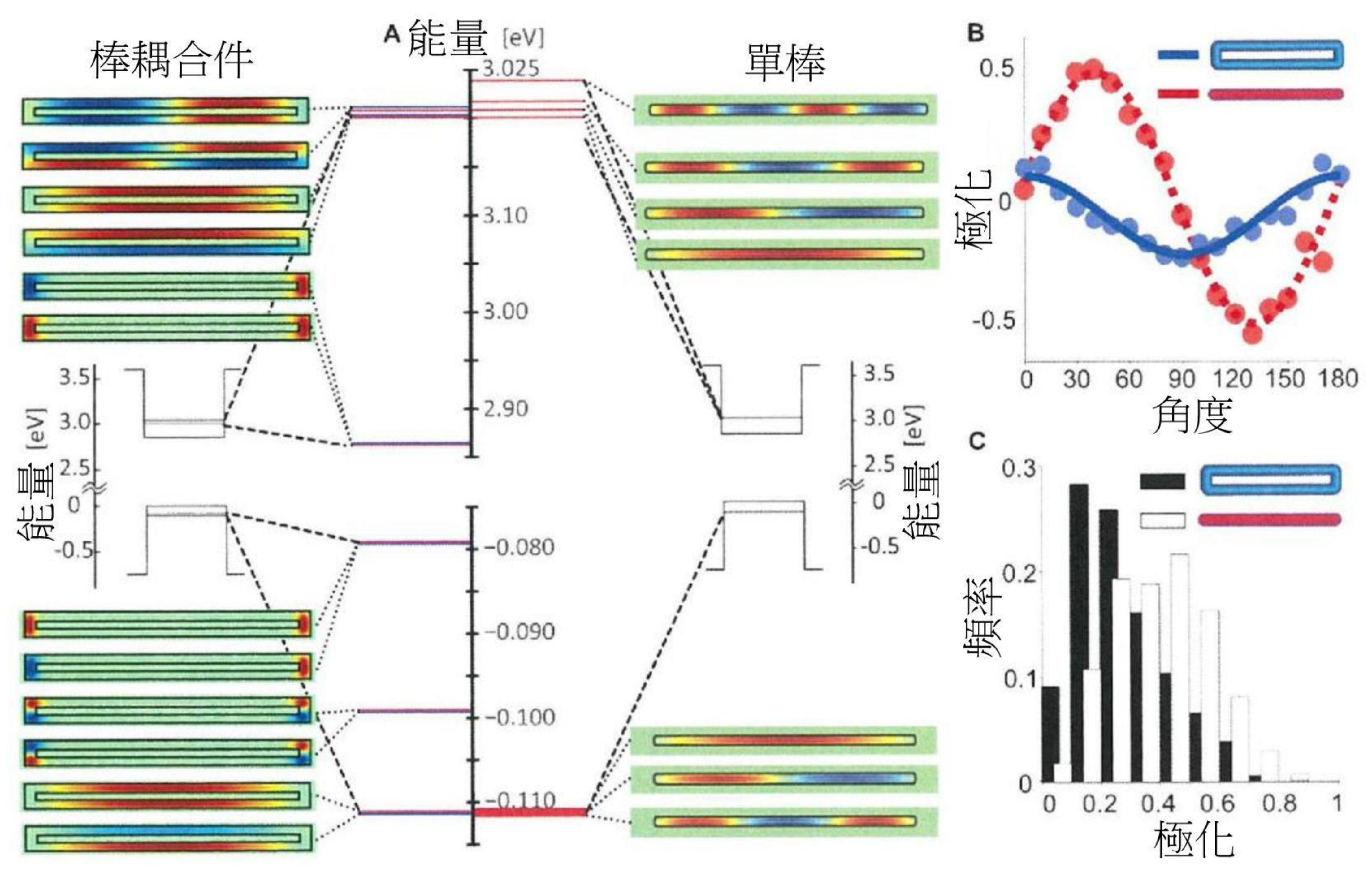


圖 25A-C

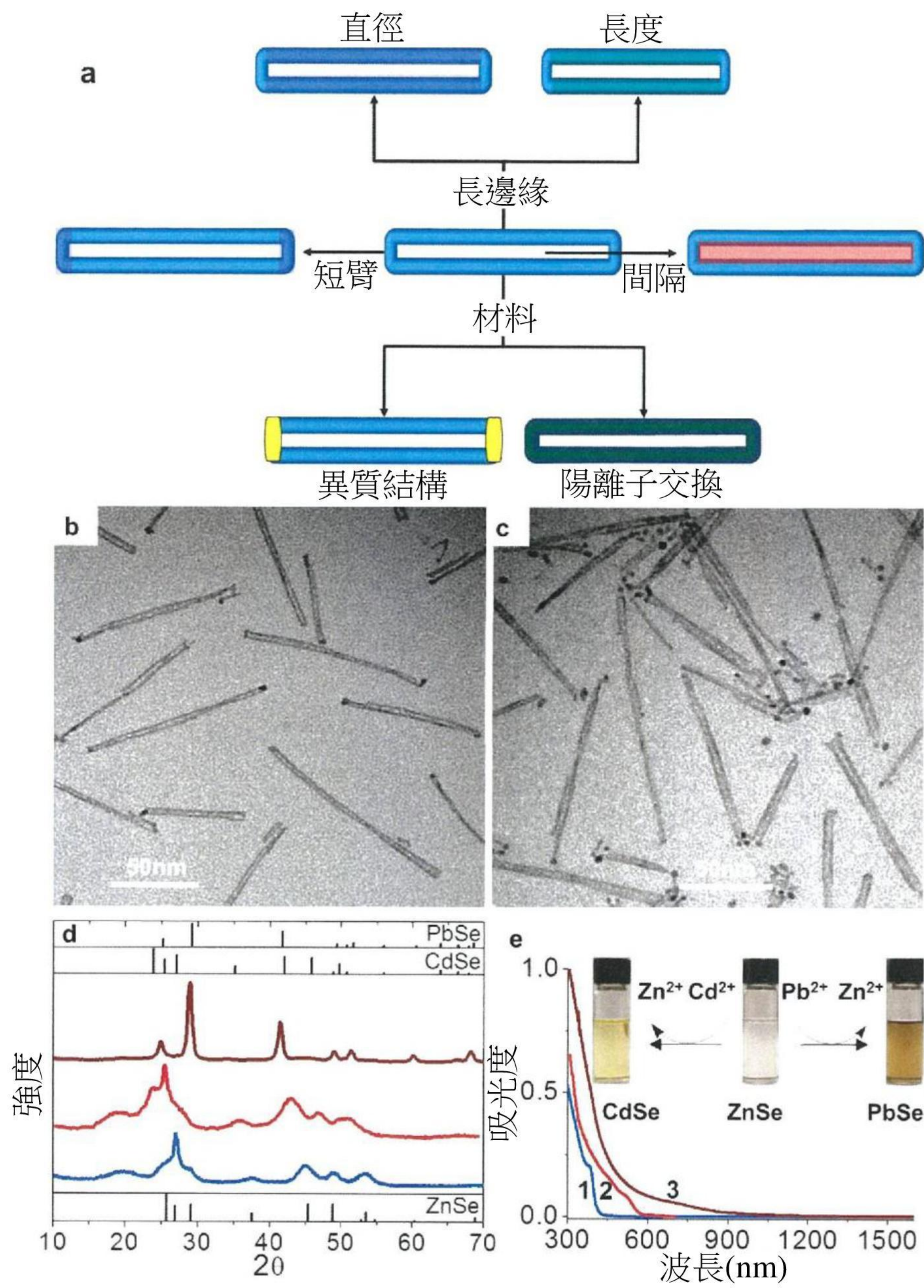


圖 26A-E

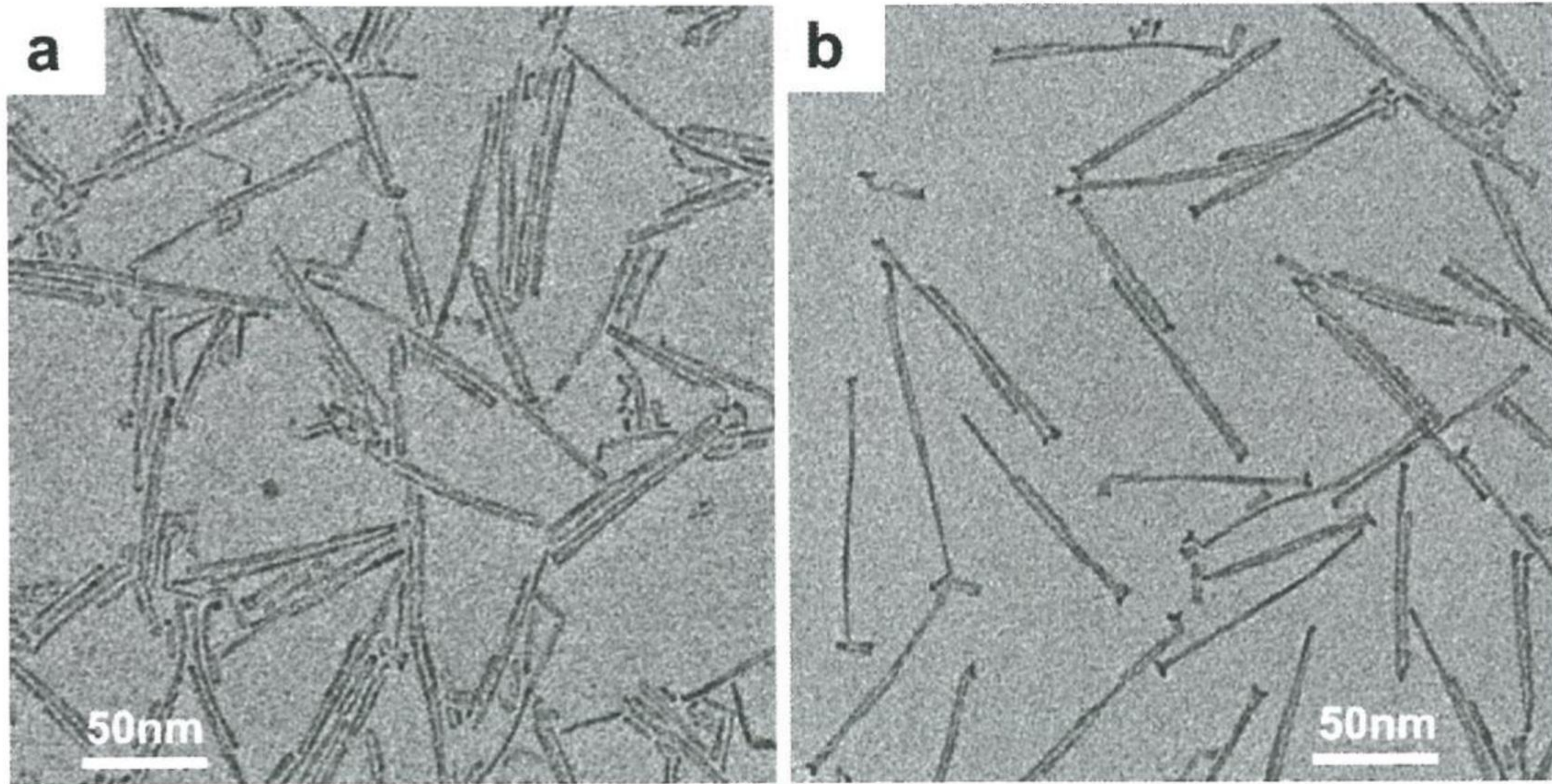


圖 27A-B

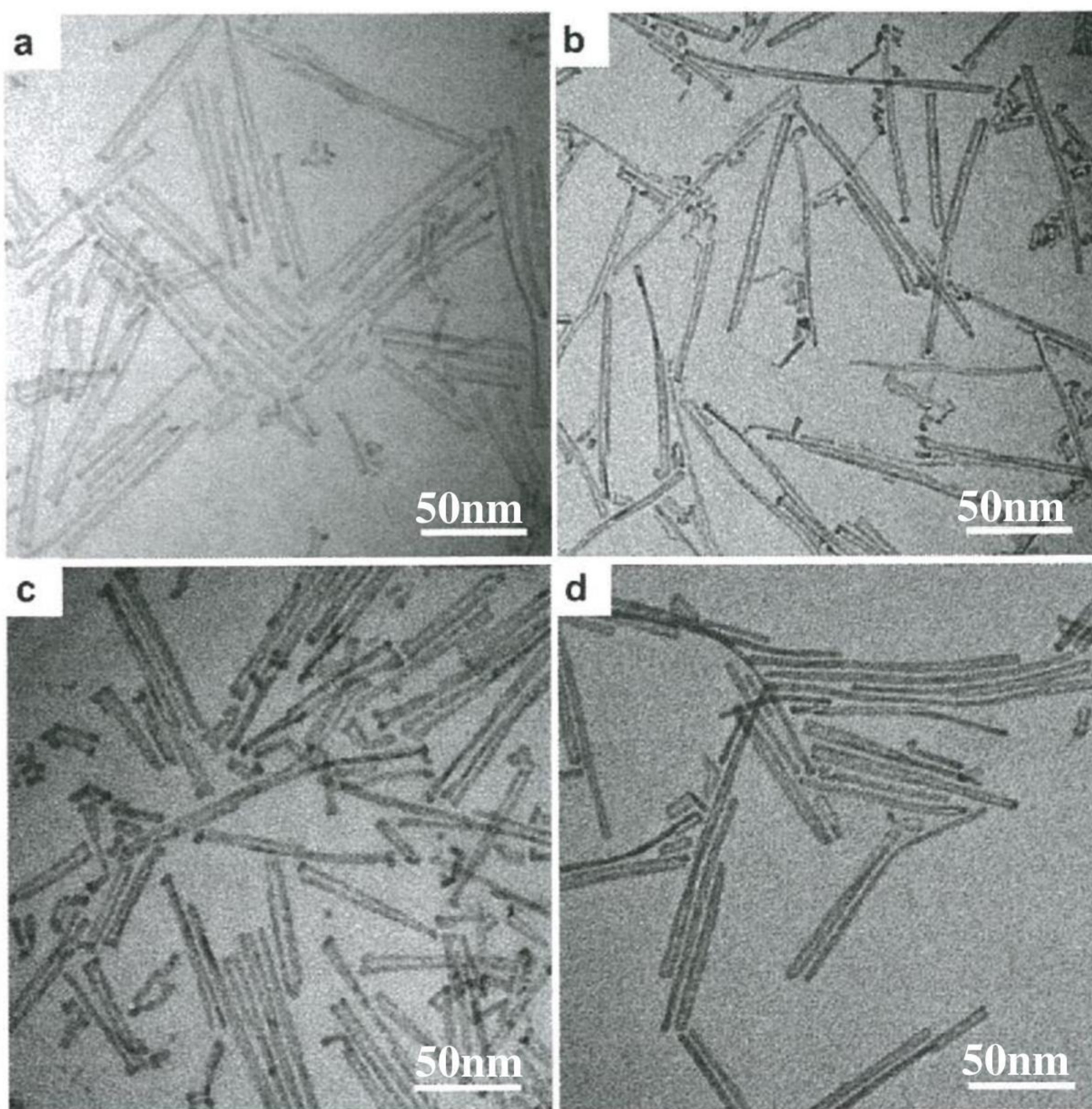


圖 28

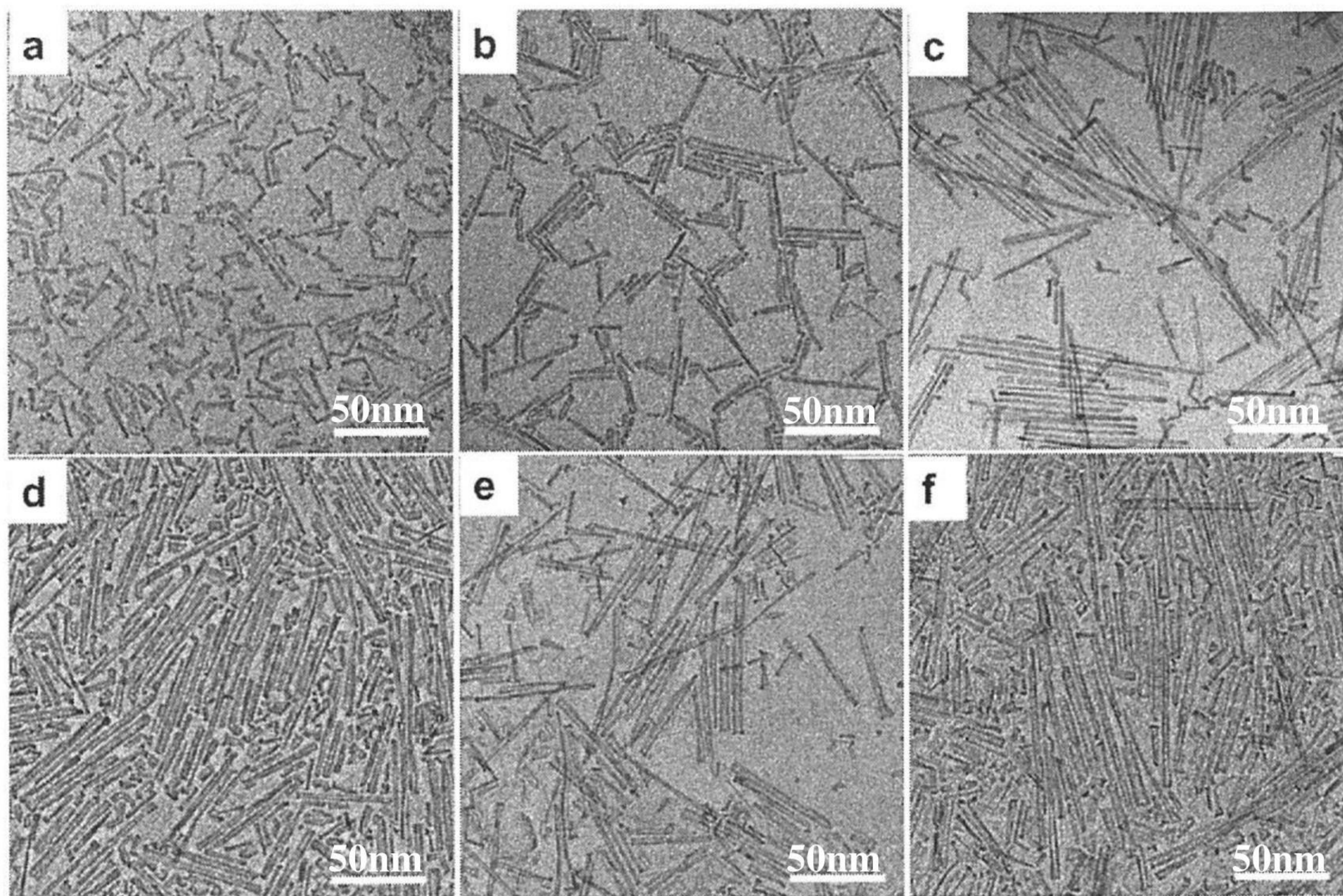


圖 29