



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101842460 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200880113778.6

(22) 申请日 2008.08.12

(30) 优先权数据

11/928,292 2007.10.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/009614 2008.08.12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/058172 EN 2009.05.07

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·B·卡亨 任小凡

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟 靳强

(51) Int. Cl.

G09K 11/02 (2006.01)

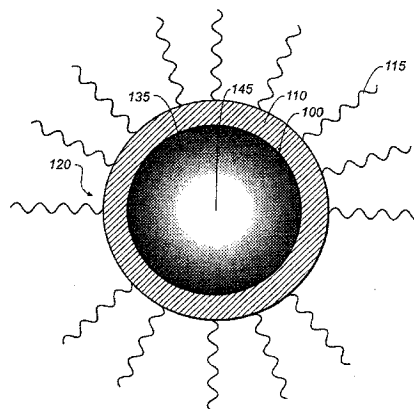
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 15 页

(54) 发明名称

含有不闪烁荧光量子点的器件

(57) 摘要

一种光电子器件,其包括:两个间隔开的电极;及至少一个含三元核/壳纳米晶体的层,这些纳米晶体布置于这些间隔电极之间且具有含合金组合物梯度的三元半导体核,且其中这些三元核/壳纳米晶体展示特征为工作时间 (on time) 在 1 分钟以上或辐射寿命在 10 纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性。



1. 一种光电子器件,其包含:
 - (a) 两个间隔开的电极;以及
 - (b) 至少一个含三元核/壳纳米晶体的层,布置于上述间隔电极之间且具有含合金组合物梯度的三元半导体核,以及其中这些三元核/壳纳米晶体展示特征为工作时间为1分钟以上或辐射寿命在10纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性。
2. 如权利要求1所述的光电子器件,其中该器件是显示器背光或固态光源。
3. 一种无机发光器件,其包括多个独立受控发光元件,其中至少一个发光元件包含:
第一图案化电极;与该第一电极对置的第二电极;及多晶无机发光层,其包含在这些电极之间所形成的半导体矩阵内的三元核/壳纳米晶体,其中这些三元核/壳纳米晶体具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间为1分钟以上或辐射寿命在10纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性。
4. 如权利要求3所述的无机发光器件,其进一步包括形成于衬底上的薄膜电子组件,或形成于该衬底外部的驱动电路,以用于独立控制施加于这些图案化的第一电极的信号。
5. 如权利要求4所述的无机发光器件,其中这些薄膜电子组件是由晶体、多晶或非晶系半导体材料构成。
6. 如权利要求3所述的无机发光器件,其中该器件是显示器背光、多色显示器、全色显示器、单色显示器或照明器件。
7. 如权利要求3所述的无机发光器件,其中这些独立受控的发光元件发射不同颜色的光。
8. 如权利要求3所述的无机发光器件,其中各个发光元件的三元核/壳纳米晶体具有选自紫外、蓝色、青色、绿色、黄色、洋红色、红色或红外发射波长、或其组合的发射波长。
9. 如权利要求3所述的无机发光器件,其中该多晶无机发光层是三元核/壳纳米晶体及半导体矩阵纳米粒子的胶体分散液的退火膜。
10. 一种单一光子光电子器件,其包含:
 - (a) 两个间隔开的电极;以及
 - (b) 单一三元核/壳纳米晶体,其布置于该两个间隔开的电极之间且具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间为1分钟以上或辐射寿命在10纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性。
11. 如权利要求10所述的光电子器件,其中该器件包括在量子计算或量子密码编译装置中。
12. 一种光学器件,其包含:
 - (a) 至少一个含三元核/壳纳米晶体的层,其中所述三元核/壳纳米晶体具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间为1分钟以上或辐射寿命在10纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性;以及
 - (b) 一光源,其用于光学激发所述三元核/壳纳米晶体从而引起所述三元核/壳纳米晶体发射光。
13. 如权利要求12所述的光学器件,其中该器件是单一光子光学器件,且其中该至少一层包含单一三元核/壳纳米晶体,且该光源是激光。
14. 如权利要求13所述的光学器件,其中该器件包含在量子计算或量子密码编译装置

中。

15. 如权利要求 12 所述的光学器件,其中该光源是无机 LED、有机 LED、激光、或小型萤光灯。

16. 如权利要求 12 所述的光学器件,其中所述三元核 / 壳纳米晶体具有选自紫外、蓝色、青色、绿色、黄色、洋红色、红色或红外发射波长、或其组合的发射波长。

17. 一种包括可通过辐射激活的标记物且用于检测既定分析物的系统,该系统包含:

(a) 三元核 / 壳纳米晶体,其具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间在 1 分钟以上或辐射寿命在 10 纳秒以下的单一分子不闪烁荧光特性;以及

(b) 与该三元核 / 壳纳米晶体耦合的分子,且该分子对于该分析物具有结合亲和力。

18. 如权利要求 17 的系统,其进一步包括:

(c) 一包含该既定分析物的媒介,及;

(d) 一光源,其用于利用辐射照亮标记物,这使得所分析的耦合三元核 / 壳纳米晶体发射光以确定该分析物是否存在。

含有不闪烁荧光量子点的器件

技术领域

[0001] 本发明涉及使用不闪烁荧光 (non-blinking) 纳米晶体的应用, 且尤其涉及具有三元核 CdZnSe 的不闪烁荧光核 / 壳纳米晶体。

背景技术

[0002] 胶体半导体纳米晶体、或量子点已经是许多研究的焦点。胶体量子点, 在本文中称为量子点或纳米晶体, 比自组装量子点易于大量制造。由于胶体量子点散步于溶剂中, 故其可用于生物学应用。此外, 低成本沉积制造方法的可能使得胶体量子点对于发光器件 (例如 LED) 以及其他电子器件 (例如, 太阳能电池、激光及量子计算器件) 具有吸引力。尽管胶体量子点在其潜在的适用性上比自组装量子点宽, 但其具有一些相对不足的属性。举例而言, 自组装量子点展示 1 纳秒量级的相对较短辐射寿命, 而胶体量子点通常具有 20-200 纳秒量级的辐射寿命。胶体量子点亦展示特征为在发射中有严重间歇现象的闪烁荧光, 而自组装量子点不具有此特性。

[0003] 尤其关注者系 II-VI 半导体纳米晶体。这些纳米晶体在整个可见光谱中具有尺寸可调发光发射。在光致发光应用中, 可使用单一光源同时激发不同尺寸的点, 且其发射波长可通过改变颗粒尺寸来连续调节。由于其也能耦合至生物分子 (例如蛋白质或核酸), 故此光致发光性质使其成为传统上用于生物医学应用中的有机荧光染料的可吸引力的替代品。此外, 发射的可调性质使量子点极适用于全彩色显示器应用及照明。由于 CdSe 纳米晶体已为大家接受的高温有机金属合成方法 (Murray 等人, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715 (1993)) 及其在整个可见光谱中的尺寸可调光致发光 (PL), 其已变成最广泛研究的量子点 (QD)。

[0004] 如 Hohng 等人 (J. Am. Chem. Soc. 126, 1324-1325 (2004)) 注意到, 胶体半导体量子点亦比有机染料亮且远比其更加具备光稳定性, 此使得其对于生物应用尤其引人关注。在公开文献中亦已报告, 利用具有较宽带隙的半导体层或利用聚合物而表面钝化量子点改进了量子点的光学性质, 例如, 量子产率及光致漂白。然而, 通常认为量子点的闪烁荧光特性是难以克服的固有限制。由于在单一生物分子光谱学及使用单一光子源的量子信息处理中不断增加的应用可能极大地受益于持久且不闪烁荧光的单一分子发射体, 故此令人遗憾。例如, 在最近单点成像应用中, 膜接受体的追踪由于记录的频闪性而频繁中断。在通过信号饱和的总体成像中, 闪烁荧光也可以降低亮度。此外, 闪烁荧光限制胶体量子点在发光应用 (例如单一分子 LED) 中的用途。

[0005] 少数研究小组已经致力于解决胶体量子点闪烁荧光问题、尤其对于生物应用而言。2004 年 Hohng 等人发现 (Hohng 等人, J. Am. Chem. Soc. 126, 1324-1325 (2004)), 量子点闪烁荧光可通过利用硫醇部分 (thiol moieties) 钝化 QD 表面来抑制。Hohng 等人的试验利用展示固有闪烁荧光特性的 CdSe/ZnS 量子点实施。Larson 等人研究使用水溶性 CdSe/ZnS QD 将 QD 封装于双亲性聚合物中 (Larson 等人, Science 300, 1434-1435, 2003)。Hohng 等人及 Larson 等人的结果并未解决导致闪烁荧光点的内在问题, 其仅控制了点表面的环境以减轻该问题。该两种途径仅用于保留于溶液中且允许特定表面钝化的最终应用。

[0006] 除闪烁荧光问题以外,胶体量子点与其自组装对应物相比辐射寿命增加。辐射寿命定义为辐射步骤的一阶速率常数的倒数、或若有一个以上的该步骤则是这些速率常数和的倒数(IUPAC 化学术语总目录, Compendium of Chemical Terminology, 第2版(1997))。期望短辐射寿命以成功地与非辐射复合事件(例如福斯特能量转移, Forster energy transfer)竞争。

[0007] 尽管含 CdSe 核的量子点无疑是研究最多且理解最佳的量子点,但一些研究者正寻找具有三元而非二元组合物的更复杂量子点。Han 等人的美国专利第 7,056,471 号揭示三元及四元纳米晶体(量子点)的制造方法及用途。Han 等人所阐述的纳米晶体并非核/壳量子点,更确切地其为均匀合金纳米晶体(也称为纳米合金)。尽管 Han 等人在其揭示内容中并未论述闪烁荧光问题,但 Stefani 等人使用由所揭示的制造方法制得的纳米合金点用于研究光致发光闪烁荧光(Stefani 等人, New Journal of Physics 7,197(2005))。Stefani 等人发现,平均直径为 6.2 纳米的单晶 $\text{Zn}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Se}$ QD 展示光致发光闪烁荧光。尽管 Stefani 等人并未讨论其三元纳米晶体的辐射寿命,但 Lee 等人已经研究胶体三元 ZnCdSe 半导体纳米棒(Lee 等人, Journal of Chemical Physics 125,164711(2006))。Lee 等人发现,这些三元纳米棒展示比相当的 CdSe/ZnSe 核/壳纳米棒稍长的辐射寿命。CdSe/ZnSe 纳米棒具有大约 173 纳秒的寿命,而这些三元棒所观察到的最短寿命为 277 纳秒。

[0008] 尽管在生物领域中的研究正寻找量子点代替有机荧光染料,但量子点用于电子器件中亦具有前途。正进行研究以将量子点纳入光伏打器件、固态照明(主要作为量子点磷光体)、电致发光显示器以及量子计算器件。半导体发光二极管(LED)器件在 20 世纪 60 年代早期即已制成且目前制造用于范围广泛的消费者及商业应用中。包括 LED 在内的层基于晶体半导体材料,其生长需要超高真空技术,例如金属有机物化学气相沉积。此外,这些层通常需要于接近晶格匹配的衬底上生长以形成无缺陷层。这些基于晶体的无机 LED 具有亮度高(由于层具有高传导性)、寿命长、环境稳定性良好、及外部量子效率良好等优点。使用晶体半导体层产生所有这些优点,但亦导致许多缺点。显著缺陷是高制造成本、难以与来自同一晶片的多色输出组合、且需要高成本且刚性衬底。

[0009] 在 20 世纪 80 年代中期,发明了基于使用小分子量分子的有机发光二极管(OLED)(Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51,913(1987))。在 20 世纪 90 年代早期,发明了聚合物 LED(Burroughes 等人, Nature 347,539(1990))。在随后 15 年内,基于有机物的 LED 显示器已经进入市场且在器件寿命、效率及亮度方面有极大改进。举例而言,含磷光发射体的器件的外部量子效率高达 19%;然而,常规报告器件寿命为数万小时。与基于晶体的无机 LED 相比,OLED 具有远远降低的亮度(主要由于小载流子迁移率),寿命缩短且器件作业需要昂贵的封装。另一方面,OLED 享有潜在降低的制造成本、自同一器件发射多种颜色的能力、且若封装问题可解决则允许柔性显示器等益处。

[0010] 为改进 OLED 的性能,在 20 世纪 90 年代后期,提出含有机物及量子点的混合发射体的 OLED 器件(Matoussi 等人, J. Appl. Phys. 83,7965(1998)),将量子点添加于发射体层的优点在于可增强器件的色域;可通过简单地改变量子点颗粒尺寸获得红色、绿色及蓝色发射;且可降低制造成本。由于诸如量子点在发射体层中聚集等问题,这些器件的效率与典型 OLED 器件相比相当低。当使用纯净量子点膜作为发射体层时效率甚至更差(Hikmet 等人, J. Appl. Phys. 93,3509(2003))。低的效率归因于量子点层的绝缘性质。后来,当在有机

空穴与电子传输层之间沉积量子点单层膜时,效率增加(至约 1.5cd/A)(Coe 等人, Nature 420,800(2002))。应指出,量子点的发光主要由于有机分子上的激发子的福斯特能量转移而出现(发生在有机分子上的电子-空穴复合)。无论将来在效率方面有任何改进,这些混合器件仍具有与纯净 OLED 器件有关的所有缺点。

[0011] 最近,通过将单层厚核/壳 CdSe/ZnS 量子点层夹于真空沉积的 n- 及 p-GaN 层之间构造了大体上全部为无机物的 LED(Mueller 等人, NanoLetters 5,1039(2005))。所得器件具有差的外部量子效率,为 0.001 至 0.01%。该问题一部分可能与据报告在生长后存在的三辛基氧化膦(TOPO)及三辛基膦(TOP)的有机配位体有关。这些有机配位体是绝缘体且可能导致差的电子及空穴注入至量子点。此外,由于使用通过高真空技术生长的电子及空穴半导体层、且使用蓝宝石衬底,故该结构的其余部分制造昂贵。

[0012] 因此,构造基于量子点发射体的全部为无机物的 LED 将甚为有益,该 LED 通过低成本沉积技术形成且其个别层展示良好导电性能。所得 LED 将组合晶体 LED 与有机 LED 的许多理想属性。

[0013] 对于固态照明应用而言,获得高效率白光 LED 的最快速途是将蓝光、紫光、或近 UV LED 与适当磷光体组合。用量子点磷光体代替传统光泵浦磷光体具有许多优点,例如极大减少散射、颜色调节容易、改进显色性指数(CRI)、降低沉积制造方法成本、及使光泵浦波长谱变宽。尽管有这些优点,但由于一些主要缺点量子点磷光体还未引入市场;例如,具有高量子点填充密度的磷光体膜温度稳定性差且量子产率不足(10-30%)。为增加量子产率,许多工作者已通过将适当填充剂(例如聚合物或环氧树脂)与量子点合并以降低填充密度。此途径的缺点在于,与 10 微米的所需厚度相比所得量子点磷光体膜不可接受地厚(1mm)。如 Achermann 等人(Achermann 等人, Nano Lett 6,1396(2006))所讨论,致密膜的量子产率降低主要源于纳米粒子间相互作用,这些相互作用导致自发射量子点至非发射量子点的激发子转移(福斯特能量转移)。由于福斯特能量转移速率随距离 d 以 $1/d^6$ 迅速降低,因此一种最小化此效应的方式是形成低密度膜(具有上述问题)。一种更理想的途径是降低量子点发射体的辐射寿命以更有效地与福斯特能量过程竞争,同时允许量子点磷光体的致密膜。更特定而言,用实验方法测量量子点滴注膜的福斯特能量转移时间为纳秒时间标度(Achermann 等人, J. Phys. Chem B107,13782(2003))。

[0014] 至今,光电子器件或生物研究还未获得本质上不闪烁荧光或具有短辐射寿命的可用胶体量子点。先前产生不闪烁荧光点的方法视应用而定且在利用量子点的技术学科中不能广泛适用。尽管自组装量子点展示短辐射寿命,但未报告展示类似性能的胶体量子点。因此,业内需要具有固有闪烁荧光特性的胶体量子点以用于生物及电子应用。此外,业内需要具有短辐射寿命可用于生物及光电子应用的量子点。

发明内容

[0015] 本发明的目标是提供不闪烁荧光核/壳三元量子点,其用于医学、生物、量子计算、量子密码编译、照明及显示器应用。

[0016] 此目标通过光电子器件达成,该器件包含:

[0017] (a) 两个间隔开的电极;及

[0018] (b) 至少一含三元核/壳纳米晶体的层,布置于上述间隔电极之间且具有含合金

组合物梯度的三元半导体核,以及其中这些三元核/壳纳米晶体展示特征为工作时间 (on time) 大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性。

[0019] 此目标进一步通过包括多个独立控制的发光元件的无机发光器件达成,其中至少一个发光元件包含:第一图案化电极;与该第一电极对置的第二电极;及多晶无机发光层,其包含在半导体矩阵内在电极之间所形成的三元核/壳纳米晶体,其中这些三元核/壳纳米晶体具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性。

[0020] 此目标进一步通过单一光子光电子器件达成,该器件包含两个间隔开的电极;及单一三元核/壳纳米晶体,其布置于该两个间隔开的电极之间且具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性。

[0021] 此目标进一步通过光学器件达成,该器件包含至少一含三元核/壳纳米晶体的层,其中所述三元核/壳纳米晶体具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性;及光源,其用于光学激发所述三元核/壳纳米晶体以便自所述三元核/壳纳米晶体发射光。

[0022] 此目标进一步通过包括通过辐射激活的标记物且用于检测既定分析物的系统达成,该系统包含三元核/壳纳米晶体,该三元核/壳纳米晶体具有含合金组合物梯度的三元半导体核且展示特征为工作时间大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性;及分子,其与该三元核/壳纳米晶体耦合且对于该分析物具有结合亲和力。

[0023] 本发明的优点是三元核/壳纳米晶体的不闪烁荧光性质不受溶剂类型或壳上表面配位体类型的限制。这使得纳米晶体在许多环境及应用中保持不闪烁荧光。本发明的重要特征是这些三元半导体核具有合金组合物梯度以达成不闪烁荧光及短辐射寿命性质。此外,具有三元核/壳纳米晶体与通常纳米晶体相比辐射寿命远远降低的优点,此能够增强量子点磷光体膜比传统 LED 器件、及单一光子 LED 器件更有效率。

附图说明

- [0024] 图 1 展示根据本发明的三元核/壳纳米晶体的示意图;
- [0025] 图 2 展示由本发明三元核/壳纳米晶体构成的生物标记的实例;
- [0026] 图 3 展示根据本发明的发光器件的侧视示意图;
- [0027] 图 4 展示根据本发明的无机发光层截面示意图;
- [0028] 图 5 展示根据本发明的发光器件另一实施例的侧视示意图;
- [0029] 图 6 展示根据本发明的被动矩阵电致发光 (EL) 器件的实例;
- [0030] 图 7 展示根据本发明的底部发射电致发光器件的像素布置;
- [0031] 图 8 展示根据本发明的底部发射电致发光器件的剖面;
- [0032] 图 9 展示根据本发明的顶部发射电致发光器件的剖面;
- [0033] 图 10 展示根据本发明的三元核/壳纳米晶体的 TEM 图像;
- [0034] 图 11 展示根据本发明的三元核/壳纳米晶体的 STEM 图像;
- [0035] 图 12A 及 12B 展示根据本发明的三元核/壳纳米晶体的荧光时间迹线;
- [0036] 图 13 展示代表现有技术的现有纳米晶体的荧光时间迹线;以及

[0037] 图 14A 及 14B 展示本发明的三元核 / 壳纳米晶体及现有技术纳米晶体的二阶相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。

具体实施方式

[0038] 如以上在背景技术章节中所讨论,产生不闪烁荧光且具有短辐射寿命的纳米晶体(或量子点)是有利地。当纳米晶体由多光子激发且产生两个或以上电子-空穴对时引发单一分子闪烁荧光(M. Nirmal 等人, Nature 383,802(1996))。能量并非以辐射方式释放,而是这些对中的一对因俄歇复合(Auger recombination)失去其能量并将其能量转移至其余电子或空穴中的其中之一。然后经激发电子或空穴可自该纳米晶体排出(eject)至周围矩阵。在所得离子化纳米晶体中,俄歇复合过程超过辐射复合占主导地位且尽管连续激发但该纳米晶体保持不发光。该纳米晶体将保持不发光直至排出的载流子找到其返回该纳米晶体的途径(例如经由隧道)并使该纳米晶体回到不带电荷状态为止。通过此现象模型可看出,闪烁荧光可通过防止载流子自纳米晶体内部排出而减少或终止。形成极厚半导体壳(如自组装量子点)是简单解决方法,然而,由于壳中缺陷形成(由于晶格失配)与壳厚度成比例。故此在实践中难以实施。在其壳中具有缺陷的纳米晶体将不仅闪烁荧光(由于电荷可在缺陷处被俘获),而且还展示降低的量子效率。因此,人们需要寻找不同的方式将载流子限制于纳米晶体体积内且远离表面。可看出,通过设计其中电子与空穴更紧密地限制于中心区(且远离表面)的纳米晶体,亦将使得电子与空穴辐射寿命由于帕塞尔效应(Purcell effect)而降低。

[0039] 已知由于安德森局域化(Anderson localization)(P. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492(1958)),即使原子位置(15%)或原子能级有即使微小的随机化都将导致材料中电荷载流子的局域化。半导体替代式合金展示原子能级的随机变化,且因此出现电荷局域化效应(E. Economou 等人, Phys. Rev. Lett. 25,520(1970))。鉴于此结果,对载流子在纳米晶体中的局域化的假定推测产生具有有序核中心、随机合金中间壳、及有序外壳的纳米晶体。添加有序外壳以确保电子与空穴保持限制于该核及中间壳区中。用于产生此设计纳米粒子的途径论述于下文中。

[0040] 通常,三元半导体合金纳米晶体是通过在合成开始时将适当比例的阳离子(例如, CdZnSe)或阴离子(CdSeTe)添加于合成反应混合物中产生的(R. Bailey 等人, JACS 125,7100(2003))。此程序通常将产生均匀分布于整个纳米晶体体积中的合金。以 CdZnSe 系统为例,为形成随机合金中间壳,较适当方案应是初始产生 CdSe 核,用 ZnSe 使其形成壳,且然后实施适当退火。如本领域中所现有,扩散曲线应使纳米晶体中的最大 Zn 浓度出现在表面处,而在核中心 Zn 含量将远远降低(CdZnSe,但具有高 Cd/Zn 比例)。若削弱 Zn 至纳米晶体中心的渗透,则经退火纳米粒子的表面区将展示最强的随机合金属性,同时核区主要展示晶体 CdSe 的特性。因此,类核 CdSe 区中存在的电子空穴对(e-h pair)不仅通过增加 CdZnSe 表面区能隙而局域化,而且通过围绕纳米晶体核区的随机合金带所产生的载流子局域化而局域化。如上所述,可将宽带隙材料(例如, ZnSeS 或 ZnS)的额外外壳添加于经退火纳米结构,以确保将载流子限制于核及中间壳(包含 CdZnSe 随机合金)区中。

[0041] 本发明的更一般说明是三元半导体纳米晶体 100,其自该三元纳米晶体的表面至该三元纳米晶体的中心在合金组合物上具有梯度。在三元半导体纳米晶体 100 的三元中

心区 145 中,合金化程度可降低以便该半导体材料的组合物在很大程度上为二元。在三元中心 145 与三元表面 135 区之间有合金组合物过渡区,其中合金组合物自其三元中心组合物(主要为二元)变化至其三元表面组合物(三元随机合金)。为能够更好的限制电子及空穴,可将半导体壳 110(或多个壳)添加于三元半导体纳米晶体 100(具有含金组合物梯度),由此导致形成三元核/壳纳米晶体 120。该三元半导体纳米晶体(核、核/壳、或具有多个壳的核)可为纳米点、纳米棒、纳米线、纳米四足体(nanotetrapod)、或展示量子限制效应的任何其他更高维数纳米级粒子。就材料内容物而言,三元半导体纳米晶体 100 可包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料;三元半导体材料的一些实例分别为 CdZnSe、CdZnS、InGaAs 及 PbSeS。三元核/壳纳米晶体 120 的半导体壳 110 材料可由 II-VI、III-V、或 IV-VI 半导体材料构成;然而,由于至今仅利用 II-VI 材料实施过成功的纳米晶体结壳,故半导体壳 110 材料优选可为 II-VI 半导体材料。(多个)半导体壳 110 材料可为二元、三元或四元化合物(compound),例如 ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS、或 CdZnSeS。连接至三元核/壳纳米晶体 120 的表面的是有机配位体 115,且有助于纳米晶体生长的制造过程且帮助稳定所得胶体中的纳米晶体。产生这些三元核/壳纳米晶体 120 的特定方法以及展示其单一分子不闪烁荧光(工作时间大于数小时)及短辐射寿命(4-5 纳秒)特性的数据将在以下实例部分中给出。总而言之,形成三元核/壳纳米晶体 120,其中这些三元半导体核包含合金组合物的梯度,此产生特征为工作时间大于 1 分钟或辐射寿命小于 10 纳秒的单一分子不闪烁荧光特性。

[0042] 如以上针对 CdZnSe 三元半导体纳米晶体 100 所述,Zn 的扩散曲线(自 ZnSe 壳)应使得该纳米晶体中最大 Zn 浓度出现在三元表面区 135 中,而在三元中心区 145 中,Zn 含量将远低于此(CdZnSe,但具有高 Cd/Zn 比例)。如将在以下实例章节中所讨论,此曲线意想不到的结果(对于 CdZnSe 系统)是下面的晶格结构自三元中心区 145 中的纤锌矿(wurtzite)变至三元表面区 135 中的立方体(或闪锌矿,zincblende)。在三元中心区 145 与三元表面区 135 之间存在晶格过渡区,其中晶格自纤锌矿演变成闪锌矿。此晶格结构演变可通过下述观测现象来解释:注意到在三元中心区 145 中 CdZnSe 具有高 Cd/Zn 比例,室温下晶格结构将反映 CdSe 纳米晶体的结构,即纤锌矿。相应地,在其中 CdZnSe 中 Cd/Zn 比例小于 1(且可能远小于 1)的三元表面区 135 中,于室温下晶格结构将反映 ZnSe 纳米晶体的结构,即闪锌矿。晶格结构自三元中心区 145 至三元表面区 135 的变化的物理结果是增强电荷载流子在三元中心区 145 的局域化。所增强的局域化可根据以下内容来唯象的理解。将电子放置于纤锌矿三元中心区 145 中,当其在核中向外传播且开始进入闪锌矿三元表面区 135 中,电子波将由于晶格结构的改变而散射(如上所述,晶格位置即使发生低至 15% 的随机变化也可以造成安德森局域化)。应注意,若三元合金的两个二元组份具有不同的室温晶格结构,则仅存在此因晶格结构改变而导致的额外限制。对于一般 II-VI 二元化合物而言,CdSe 及 CdS 形成纤锌矿纳米晶体,而 CdTe、ZnS、ZnSe 及 ZnTe 形成闪锌矿纳米晶体。因此,作为实例三元 CdZnS 将展示晶格变化,而 ZnSeTe 则不展示。对于使 CdTe/CdS 核/壳纳米晶体退火的情况,假设阴离子子晶格的相互扩散将导致三元中心区 145 中的闪锌矿晶格及中三元表面区 135 的纤锌矿晶格。

[0043] 结合所有以上所述,假设将载流子限制于本发明三元纳米晶体的三元中心区 145 中是由于扩散曲线所产生的以下三种现象而出现:1). 三元表面区 135 的能隙大于三元中

心区 145 的能隙（限制的典型原因）；2）安德森局域化，由于与三元中心区 145 中相比在三元表面区 135 中有更明显的随机合金形成；及 3）散射局域化，其是由于三元中心区 145（例如，纤锌矿）与三元表面区 135（例如，闪锌矿）之间的晶格结构差异。

[0044] 本发明进一步涉及本文所揭示的三元核 / 壳量子点（或纳米晶体），其耦合至对既定分析物具有结合亲和力的分子。通过耦合至对既定分析物具有结合亲和力的分子形成可用于检测既定分析物的标记化合物或探针，其中本发明纳米晶体用作发射辐射、优选在电磁波谱的可见或近红外范围内标签或标记。图 2 给出正用于标记蛋白质的量子点的图解。在此图中，分析物 510 是蛋白质，结合伙伴 505 是抗体，且荧光标记是不闪烁荧光三元核 / 壳量子点 120。对于本发明而言，激发辐射可为 UV、可见或红外光；而，由本发明三元核 / 壳纳米晶体 120 所发射的辐射页可以是 UV、可见或红外光，但具有较长的相应波长。本发明进一步包括含既定分析物的媒介；标记物，其由耦合至本发明三元核 / 壳纳米晶体 120 且对既定分析物具有结合亲和力的分子构成；光源，其利用辐射照亮标记物以使耦合三元核 / 壳纳米晶体发射光；及检测仪器，其用于分析所发射辐射以确定是否存在分析物。

[0045] 原则上，各分析物皆可检测是否存在至少能够稍微特定结合至分析物的特定结合伙伴。该分析物可为化学化合物，例如药品（例如，**Aspirin®**或利巴韦林，Ribavirin），或生物化学分子，例如蛋白质（例如肌钙蛋白）或核酸分子。当偶合至对所关注分析物（例如利巴韦林）具有结合亲和力的适宜分子（其亦称为分析物结合伙伴）时，所得探针可用于（例如）荧光免疫分析来监测药物在患者血浆中的含量。在肌钙蛋白（其是心肌损坏的标记蛋白质且因此通常用于心脏病发作）的情况下，含抗肌钙蛋白抗体及本发明纳米晶体的耦合物可用于心脏病的诊断。

[0046] 该分析物也可以是复杂生物结构，其包括但不限于，病毒粒子、染色体或全细胞。举例而言，若分析物结合伙伴是连接至细胞膜的脂质，则包括连接至此一脂质的本发明纳米晶体的耦合物可用于全细胞的检测及可视化。处于诸如细胞染色或细胞成像等目的，优选使用发射可见光的纳米晶体。根据本发明揭示内容，欲通过使用标记物化合物检测且包括耦合至分析物结合伙伴的本发明纳米粒子的分析物优选为生物分子。

[0047] 因此，在进一步优选实施例中，对分析物具有结合亲和力的分子是蛋白质、缩氨酸（peptide）、具有免疫原性半抗原特征的化合物、核酸、碳水化合物或有机分子。用作分析物结合伙伴的蛋白质可为，例如，抗体、抗体片段、配位体、抗生物素蛋白、链霉抗生物素蛋白或酵素。有机分子的实例是诸如生物素、地高辛（digoxigenin）、血清素、叶酸衍生物及诸如此类的化合物。核酸可选自（但不限于）DNA、RNA 或 PNA 分子、具有 10 至 50 个 bp 的低（聚）核苷酸（oligonucleotide）以及较长核酸。

[0048] 当用于检测生物分子时，本发明三元核 / 壳纳米晶体可经由连接剂耦合至对分析物具有结合活性的分子。本文所使用连接剂是指能够将本发明三元核 / 壳纳米晶体连接至具有该结合亲和力的分子的任何化合物。可用于将纳米晶体耦合至该分析物结合伙伴的连接剂类型的实例是（双官能团）连接剂，例如乙基 -3- 二甲基胺基碳化二亚胺或本领域技术人员已知的现有的其他适宜交联化合物。适宜连接剂的实例是 N-(3- 胺基丙基) 3- 巯基 - 苯甲酰胺、3- 胺基丙基 - 三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基 - 三甲氧基硅烷、3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基马来酰亚胺、及 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基 - 酰肼。与连接剂反应之前，纳米晶体的表面可例如通过用冰巯基乙酸处理而进行修饰，以产生游离巯基乙酸基团，然后

这些基团可用于经由连接剂与分析物结合伙伴以共价方式偶合。

[0049] 根据这些实施例,所形成其中本发明纳米晶体用作标签或标记的标记物可应用于许多不同的领域。许多标记物意欲用于生物学及医药领域。举例而言,通过耦合至抗体,本文所述标记物常规可用于检测细胞(免疫细胞化学)及组织(免疫组织化学)中的蛋白质、通过荧光原位混合(FISH)用于核酸检测且用于检测细菌及病毒。其也可以提供可靠工具用于各种试样中 mRNA、DNA 表现谱的显像及绘图、及用于基于抗体-及抗原的阵列研究及抗原-抗体相互作用的检测。此外,这些标记物亦能检测食物及其他消费者最终产品中的痕量毒素。

[0050] 本文所述基于三元核/壳的量子点(或纳米晶体)的标记物可应用于活体外及活体内分析两者。举例而言,其可用作活体内非侵袭性量度以鉴别癌症特征,监测药物递送,评价肿瘤的药物诱导作用,并监测肿瘤内癌症药物的空间及时间分配以可允许更有效且精确定量给药。

[0051] 不同信号增强途径可应用于本文所述标记物。举例而言,标记物的表面可经设计以便许多标记物聚集于一个目标分析物上,以使得荧光强度增加。另一实例是间接免疫分析技术,其中分析物被一级抗体定为目标,同时经结合的一级抗体通过二级抗体显像。此信号检测技术包括但不限于,单-及双-光子稳态及时间解析荧光。

[0052] 在一个优选实施例中,将该纳米晶体纳入塑料珠或乳胶珠。此外,含本文所定义本发明纳米晶体的检测套组(kit)也是本发明的一部分。

[0053] 除上述作为荧光探针的生物医学应用以外,本发明三元-核/壳量子点也可用于发光器件及量子信息(计算及密码编译)装置中。对于发光器件应用而言,这些三元-核/壳量子点可由于点上的直接电子-空穴复合、来自相邻发射物质(有机物及无机物两者)的福斯特能量转移、及自各种光源(例如,无机 LED、有机 LED、激光及小型荧光灯)的光泵浦而出现发射。福斯特能量转移调节的来自包埋于 LED 器件中的量子点的光发射已针对 OLED(Coe 等人, Nature 420,800(2002))及 LED(Achermann 等人, Nano Lett 6, 1396(2006))两者进行阐述。两种类型的 LED 器件将因使用本发明三元-核/壳量子点而得以增强。更特定而言,期望一旦激发子转移(经由福斯特能量转移)至量子点即出现辐射复合以防止出现不期望的非辐射复合。由于这些三元核/壳量子点具有短辐射寿命,故非辐射复合将减少,此使得 LED 器件具有总体较高的内部量子效率。

[0054] 在发光器件中纳入发射量子点的另一应用是使用其作为通过较高能量(泵浦源的波长比平均发射波长短)的光源进行光泵浦的发射磷光体。本发明的发明性光泵浦器件包含至少一具有三元核/壳纳米晶体的层及用于激发这些纳米晶体的光源,以使这些三元核/壳纳米晶体发射光。该光源可为 LED(有机物或无机物)、激光、小型荧光灯或本领域中现有的任何其他非相干光源。磷光体或三元核/壳纳米晶体可用于产生白光,将较高能量的光转换成特定可见波长带(例如,产生绿光)、或本领域中现有的任何其他期望波长转换(发射紫外、蓝色、青色、绿色、黄色、洋红色、红色或红外辐射、或其组合)。如以上所论述,用量子点磷光体代替现有磷光体有许多优点;然而,其在产品中的使用受其在致密量子点磷光体膜中的差的温度性能及低量子效率的阻碍。因此,如以上所论述,后一不足可通过使用具有短辐射寿命的发射量子点来补偿,使用本发明的三元核/壳量子点作为磷光体将由于其短辐射寿命而增强量子效率。

[0055] 最终类型的纳入量子点的发光器件是那些由于点内部电子与空穴直接复合而出现发射的情形。再者, LED 或激光的内部量子效率 (IQE) 将因将本发明三元核 / 壳量子点 (具有短辐射寿命) 作为发射量子点纳入该器件中而得以增强。如光电子器件技术中所现有的, 电子 - 空穴注入之后的短辐射寿命使得器件 IQE 增强, 因此说明激光及微腔 LED 器件的 IQE 增强。

[0056] 在图 3 的图解中, 展示典型 LED 11 的结构以帮助理解本发明的电致发光器件实施例。LED 11 包含在第一电极 17 与第二电极 20 之间的电致发光 (EL) 单元 15。所绘示 EL 单元 15 包含在第一电极 17 与第二电极 20 之间的所有层, 但不包括这些电极。发光层 33 包括半导体矩阵 31 中的发光三元 - 核 / 壳纳米晶体 120。半导体矩阵 31 在混合 LED 器件的情况下可为有机主体材料, 或在无机量子点 LED 的情况下为晶体或多晶的无机半导体矩阵。可认为发光层 33 包含量子点的总体, 此涉及在发射体层 33 中有多个发射光的量子点的事实。由于这些 QD 的每一个的辐射寿命缩短, 故使用这些量子点总体的 LED 总体效率将得以改进优于现有量子点。尽管所绘示发光层 33 具有分散于半导体矩阵 31 内的发光三元核 / 壳纳米晶体 120 井, 但此仅出于绘示性目的且不应理解为限制。三元核 / 壳纳米晶体 120 也可以是单一层或单层。EL 单元 15 可视情况分别包含 p- 型或 n- 型电荷传输层 35 及 37 以改进电荷注入。EL 单元 15 可具有额外电荷传输层、或接触层 (未展示)。一种典型 LED 器件使用玻璃衬底、透明导电阳极, 例如, 氧化铟锡 (ITO)、含层堆叠的 EL 单元 15、及反射阴极层。EL 单元 15 中的层可为有机物、无机物、或其组合。该器件产生的光穿过玻璃衬底 10 而发射。这通常称为底部发射器件。或者, 器件可包括不透明衬底、反射阳极、层堆叠 (有机物、无机物、或其组合)、及顶部透明阴极层。该器件产生的光穿过顶部透明电极而发射。这通常称为顶部发射器件。

[0057] 使用通过胶体方法制备的量子点的 LED 没有使用通过高真空沉积技术而生长的点的 LED 的约束 (S. Nakamura 等人, Electron. Lett. 34, 2435 (1998)), 即, 该衬底无需与 LED 半导体系统晶格匹配。举例而言, 该衬底可为玻璃、塑料、金属箔或 Si。另外, 胶体量子点可与许多不同半导体矩阵材料 (包括有机物) 组合。使用这些胶体技术形成量子点 LED 极为理想, 尤其若使用低成本沉积技术而沉积 LED 层。

[0058] 如本领域中所现有的, 形成量子点膜的两种低成本途径包括通过滴注或旋转浇注沉积三元核 / 壳纳米晶体 120 的胶体分散液用于滴注量子点的常用溶剂是己烷 : 辛烷的 9 : 1 混合物 (C. B. Murray 等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000))。有机配位体 115 需经选择以便量子点粒子溶于己烷中。因此, 具有以基于碳氢化合物的痕迹的有机配位体是良好选择, 例如, 烷基胺。使用本领域中现有的程序, 来自生长程序的配位体 (例如, TOPO) 可与所选有机配位体 115 交换 (C. B. Murray 等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000))。当旋转浇注量子点的胶体分散液时, 溶剂的要求是使得其易于在沉积表面上展开且在旋转制造方法期间溶剂以适当速率蒸发。已发现, 基于醇 (alcohol) 的溶剂是良好选择 ; 例如, 低沸点醇, 例如乙醇, 与较高沸点的醇, 例如丁醇 - 己醇混合物, 的组合获得良好膜形成。因此, 配位体交换可用于连接其痕迹溶于极性溶剂中的有机配位体, 至量子点 ; 噻啉是适宜配位体的实例。由该两种沉积制造方法所得的量子点膜发光, 但不导电。由于不导电有机配位体将三元核 / 壳纳米晶体 120 隔开, 故这些膜具电阻性。这些膜亦因移动电荷沿量子点传播而具有电阻性, 移动电荷由于半导体壳 110 的限制势垒而被俘获于核区中。

[0059] 图 4 示意性绘示提供同时发光及导电的无机发光层 150 的途径。此概念是基于小的 (< 2 纳米) 导电无机纳米粒子 140 与三元-核/壳纳米晶体 120 共沉积以形成无机发光层 150。使用后续惰性气体 (Ar 或 N_2) 退火步骤, 用于使较小无机纳米粒子 140 其各自之间烧结 (sinter) 并烧结至较大三元-核/壳纳米晶体 120 的表面上。烧结无机纳米粒子 140 使得产生连续导电多晶半导体矩阵 130。通过烧结制造方法也将此矩阵连接至三元核/壳纳米晶体 120 并形成多晶无机发光层。因此, 该多晶无机发光层是三元核/壳纳米晶体与半导体矩阵纳米粒子的胶体分散液的退火膜。因此, 产生自无机发光层 150 的边缘、穿过半导体矩阵 130 并至各个三元-核/壳纳米晶体 120 的导电路径, 其中电子及空穴在发光三元半导体纳米晶体 100 中复合。还应注意, 在导电半导体矩阵 130 中封装的三元-核/壳纳米晶体 120 具有保护这些量子点免于环境中的氧及湿气二者影响的额外益处。

[0060] 优选地, 无机纳米粒子 140 是由导电半导体材料构成, 例如, IV (Si)、III-V (GaP) 或 II-VI (ZnS 或 ZnSe) 型半导体。为容易地将电荷注入至三元-核/壳纳米晶体 120 中, 无机纳米粒子 140 优选由带隙与半导体壳 110 材料相当、更特定而言带隙与壳材料带隙相差不超过 0.2 eV 的半导体材料构成。对于 ZnS 为三元-核/壳纳米晶体 120 的外壳的情况, 则无机纳米粒子 140 是由 ZnS 或具有低 Se 含量的 ZnSSe 构成。无机纳米粒子 140 是由本领域中现有的化学方法制得。典型合成途径是分子前体在高温下在配位溶剂中分解、溶剂热方法 (O. Masala 及 R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 41 (2004)) 及捕获沉淀 (R. Rossetti 等人, *J. Chem. Phys.* 80, 4464 (1984))。如本领域中所现有, 纳米级的纳米粒子相比于其整体对应物在远远降低的温度下熔融 (A. N. Goldstein 等人, *Science* 256, 1425 (1992))。因此, 期望无机纳米粒子 140 的直径小于 2 纳米以增强该烧结制造方法, 其中优选尺寸为 1-1.5 纳米。就具有 ZnS 壳的较大三元-核/壳纳米晶体 120 而言, 已报告 2.8 纳米 ZnS 粒子对于高达 350°C 的退火温度相对稳定 (S. B. Qadri 等人, *Phys. Rev B* 60, 9191 (1999))。结合这两个结果, 退火制造方法的优选温度介于 250 到 350°C 之间且持续时间长达 60 分钟, 其使较小无机纳米粒子 140 其各自之间烧结, 并烧结至较大三元核/壳纳米晶体 120 的表面上, 而较大三元-核/壳纳米晶体 120 的形状及尺寸保持相对稳定。应注意, 无机纳米粒子 140 可为纳米点、纳米棒、纳米线或任何其他高维纳米粒子, 以便在该纳米粒子长度标度一个维数上小于 2 纳米, 且因此能够在 250-350°C 退火制造方法期间烧结这些纳米粒子。

[0061] 图 5 给出无机电致发光 LED 器件 200 的一个实例, 其纳入含三元-核/壳纳米晶体 120 的发光层 150。衬底 160 支撑所沉积半导体及金属层; 其唯一要求是其足够硬以能够进行沉积制造方法且其可经受热退火制造方法 (最高温度约 325°C)。其可透明或不透明。可能的衬底材料是玻璃、硅、金属箔、及一些塑料, 下一沉积材料是阳极 170, 对于其中衬底 160 是 p-型 Si 的情况而言, 阳极 170 需要沉积于衬底 160 的底部表面上。用于 p-Si 的适宜阳极金属是 Al。其可通过热蒸发或溅镀沉积。在沉积之后, 使其在约 430°C 下退火 20 分钟。对于所有其他以上提及的衬底类型而言, 阳极 170 沉积于衬底 160 的顶部表面上 (如图 5 中所示) 且包括透明导体, 例如, 氧化铟锡 (ITO)。ITO 可通过溅镀或本领域中其他现有程序沉积。ITO 通常在约 300°C 下退火 1 小时以改进其透明度。由于透明导体 (例如, ITO) 的薄层电阻, 远大于金属的电阻, 故可借助荫罩使用热蒸发或溅镀选择性沉积总线 (bus) 金属 190 以降低自接触垫至实际器件的电压降。然后沉积无机发光层 150。如上文所讨论, 其可滴注或旋转浇注于透明导体 (或 Si 衬底) 上。也可以使用其他沉积技术, 例如,

对胶体量子点-无机纳米粒子混合物进行喷墨。沉积之后,将无机发光层 150 在 250-300℃ 的优选温度下退火 15-45 分钟。最后,将阴极 180 金属沉积于无机发光层 150 上。候选阴极 180 金属是与形成无机纳米粒子 140 的材料形成欧姆接触的金属。举例而言,对于 ZnS 无机纳米粒子 140 的情况而言,优选金属是 Al。其可通过热蒸发或溅镀沉积,随后在 285℃ 下退火 10 分钟。熟悉本领域的技术人员也可以推断出,层组成可颠倒,以使阴极 180 沉积于衬底 160 上且阳极 170 形成于无机发光层 150 上,对于 Si 支撑件而言,则衬底 160 是 n- 型 Si。

[0062] 此外,衬底 160 可为刚性或柔性且可作为单独的单个片(例如薄层或晶片)或作为连续卷材处理。典型衬底材料包括玻璃、塑料、金属、陶瓷、半导体、金属氧化物、半导体氧化物、半导体氮化物、或其组合。衬底 160 可为若干材料的均匀混合物、材料化合物或多个材料层。衬底 160 可根据预期光发射方向而透光或不透光。

[0063] 透光衬底 160 理想地用于通过衬底 160 观察光发射。透明玻璃或塑料通常用于这些情况中。使用图 5 作为参考,底部发射无机发光器件可在透明的衬底 160 上形成。第一电极(阳极 170 或阴极 180)沉积于衬底 160 上且透明。然后,多晶无机发光层 150 形成于该透明第一电极上,且具反射性的第二电极(阴极 180 或阳极 170)形成于无机发光层 150 上。

[0064] 对于其中通过顶部电极观察光发射的应用而言,底部支撑件的透射特性并不重要,且因此其可具透光性、光吸收性或光反射性。用于此情况的衬底包括但不限于,玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷、及电路板材料。再次参考图 5,顶部发射器件可使用任何衬底 160 形成。然后反射第一电极沉积于衬底 160 上,无机发光层 150 形成于该第一电极上,且透明第二电极形成于无机发光层 150 上。此外,通过使用透明衬底 160 并由透明材料形成两个电极,可能使显示器两侧皆具有可视发射。

[0065] 顶部发射及底部发射两种器件都可以是被动矩阵或主动矩阵器件,且因此可视为电子显示器。术语“电子显示器”是指其中电子实体控制显示器不同区域强度的显示器。为使器件具有独立可控、分开的发光区域,这些电极中的至少一个必须经图案化。由此,发明性的被动或主动矩阵发光器件包括多个独立控制的发光元件,其中至少一发光元件包括:第一图案化电极;与该第一电极对置的第二电极;及多晶无机发光层,其包括在半导体矩阵之中的,这些电极之间形成的三元核/壳纳米晶体。这些图案化电极可通过薄膜电子组件、或通过衬底外部形成的驱动电路来控制。图 6 绘示被动矩阵显示器中面板外驱动器及一系列水平及垂直电极的实例。或者,衬底 160 可为具有低温多晶硅或非晶硅薄膜晶体管(TFT)的主动矩阵衬底。衬底 160 上的电子组件并不限于晶体管。衬底 160 可包含其他主动电子组件,例如由晶体、多晶或非晶半导体材料构成的薄膜电子组件。这些薄膜电子组件包括但不限于:TFT、电容器、二极管、开关及电阻器。

[0066] 被动矩阵器件的一个实例绘示于图 6 中。本发明的无机发光显示器器件包括衬底 160。形成于衬底 160 一侧上的行电极 12 及列电极 14。行及列电极 12 及 14 提供数据及选择信号给被动矩阵像素元件 13 的阵列 16。行电极 12 及列电极 14 分别连接至电接触 44 及 45。离散数据驱动器 22 及选择驱动器 23 经定位环绕阵列 16 的周边且电连接至电接触 44 及 45。离散数据及选择驱动器 22 及 23 是形成于分开的离散衬底

[0067] (例如硅)上的现有集成电路。其可如图所示与衬底 160 隔开,或与行及列电极

12 及 14 附装至衬底 160 同侧上。离散数据驱动器 22 及选择驱动器 23 使用被动矩阵控制方案驱动像素元件 13 并回应由显示器控制器 30 通过地址、数据及控制线 24 提供的地址及数据控制信号。数据值可使用现有存储器写入技术使用地址、数据及控制线 24 写入数据驱动器 22 中。

[0068] 再参照图 6, 被动矩阵像素元件 13 包含回应电信号发射光的主动层。因此, 无机电致发光媒介 410 (图 8) 放置于电极 12 与 14 之间; 无机电致发光媒介 410 包括无机发光层 150。此外, 无机电致发光媒介 410 可包括无机电荷传输层。当发光元件通过一个列 19 及一个行 18 激励时, 在该列及行交叉点处的元件经激励并发射光。可通过该衬底或自顶部 P 观看光, 这取决于用于构造该被动矩阵器件的材料。

[0069] 有许多用于底部发射主动矩阵器件的可能像素设计。使用非晶硅型 TFT 的无机发光器件 200 的一种设计的实际布置图展示于图 7 中。各种电路组件, 例如选择晶体管 320、储存电容器 330、及功率晶体管 340 的构造可在图 7 中看到。驱动电路组件是使用现有集成电路及薄膜晶体管制造技术制造的。选择线 313 形成于第一导体层中。功率线 311 及数据线 312 形成于第二导体层中。在该两个导体层之间形成绝缘体以使该两个导体层电绝缘。此构造允许数据线与功率线交叉而不会电连接, 由此形成像素矩阵。在不同导体层中所形成特征间的电连接是通过形成穿过布置于这些导体层之间的绝缘层的接触孔 (亦称为通孔) 来达成。此揭示内容中使用术语电连接来表示能够使电流流动的连接。这可以是两个导电元件的直接物理连接。电连接可具有电阻。电连接也可以借助其他电路组件, 例如晶体管或二极管而间接提供。

[0070] 选择线 313 的一部分延伸形成选择晶体管 320 的栅极。在此第一导体层之上是第一绝缘层 (未展示), 其亦称为栅极绝缘层。选择晶体管 320 是自第一半导体区 321 使用本领域中现有的技术而形成。第一端子, 其可为源极或漏极端子, 由数据线 312 的一部分形成。选择晶体管 320 的第二端子, 即端子 326, 延伸形成储存电容器 330 的第二电容器电极, 以及也通过接触孔 342 电连接至功率晶体管 340 的功率晶体管的栅电极 343。这些晶体管, 例如选择晶体管 320, 是作为底部栅极型晶体管展示, 然而, 也可使用在本领域中现有其他类型, 例如顶部栅极及双栅极晶体管。同样, 功率晶体管 340 形成于第二半导体区 341 中。第一半导体区 321 与第二半导体区 341 通常形成于栅极绝缘层上同一半导体层中。该半导体层是由多个子层构成, 例如固有的、未掺杂的子层及掺杂子层。此处该半导体层是非晶硅, 但也可以是多晶或晶体或除硅以外的现有半导体材料, 例如有机半导体及金属氧化物半导体。功率晶体管 340 的功率晶体管栅电极 343 形成于该第一导体层中。功率晶体管 340 的第一端子由功率线 311 的一部分形成, 如图所示。功率晶体管 340 的第二端子 346 形成于第二导体层中。储存电容器 330 形成在该第一导体层中所形成的第一电容器电极 333 与经形成作为端子 326 一部分的第二电容器电极之间, 如上文所述。栅极绝缘层 (未图示) 沉积于该第一电容器电极与该第二电容器电极之间。第一电容器电极 333 通过接触孔 332 电连接至功率线 311。本领域中现有替代构造, 其中该储存电容器并不直接连接至该功率线, 而是提供单独电容器线作为替代, 其相对于功率线可维持不同电压电平或相同电压电平。

[0071] 该无机发光器件的下部电极 381 由在该第一及第二导体层上形成的第三导体层形成。第二绝缘层 (未图示) 位于下部电极 381 与该第二导体层之间。该无机发光器件的下部电极 381 通过在此第二绝缘层中所形成的接触孔 345 连接至功率晶体管 340。

[0072] 下部电极 381 用于将电接触提供至该无机发光二极管的无机电致发光媒介（未图示）。在下部电极 381 的周边边缘上也可以形成像素间绝缘层（未图示）以覆盖电极的边缘并减少短路缺陷，如本领域中所熟知。这些像素间绝缘层的实例可在美国专利第 6, 246, 179 号中找到。

[0073] 图 7 器件沿线 X-X' 的剖面示意图展示于图 8 中。在此剖面图中，可看出绝缘衬底 160 的位置以及第一绝缘层 401（也称为栅极绝缘层）及第二绝缘层 402 的位置。这些绝缘层作为单一层展示，但实际上可以包括不同绝缘材料的许多子层。展示非晶硅功率晶体管 340 的构造。展示第二半导体区 341 具有固有子层 341a 及掺杂子层 341b。

[0074] 展示像素间绝缘体 403 在下部电极 381 的边缘上的布局。在下部电极 381 之上，形成无机电致发光媒介 410。无机电致发光媒介 410 包括在阳极与阴极间的所有层。在图 8 中，无机电致发光媒介 410 展示为单一层，但其通常由多个子层构成，例如多晶无机发光层及一个或多个无机电荷传输层。在无机电致发光媒介 410 之上，形成上部电极 420。在这些主动矩阵配置中上部电极 420 通常共用且用于将电连接提供至第二电压电平。下部电极 381 及上部电极 420 用作间隔开的电极，其将电流提供至布置于电极之间的无机电致发光媒介 410。当以电方式激发时，在下部电极 381 之上的、在由像素间绝缘体 403 的开口界定的区域中的无机电致发光媒介 410 将发射光 450。光 450 展示离开器件底部（通过衬底 160）。该构造通常称为底部发射构造。这需要下部电极 381 至少部分透明。因此，下部电极 381 通常由诸如氧化铟锡（ITO）、氧化铟锌（IZO）、或例如铝或银的金属的薄（小于 25 纳米）层、或其组合等材料构造。这一构造中的上部电极 381 通常具反射性，至少部分的由反射金属构造，例如铝、铝合金、银或银合金。在本领域中已知的相对构造中，其中光穿过该上部电极在与衬底相对的方向上离开。此相对构造通称为顶部发射体构造。在此构造中，上部及下部电极的透光及反射性质分别与底部发射体构造相反。图 9 中的剖面图绘示与本发明一致的顶部发射体构造。图 9 可在图 8 的描述范围内理解。尽管未展示，但本领域技术人员应当了解，额外像素布置配置可应用于本发明，用于非晶硅及低温多晶硅晶体管两者。

[0075] 本发明的三元-核/壳量子点可用于形成单色、多色或全色显示器，术语“多色”描述能在不同区域发射具有不同色相的光的显示器面板。具体而言，使用该术语来描述能显示由不同颜色构成的图像的显示器面板。这些区域无需邻接。术语“全色”通常用于描述能够至少在可见光谱的红、绿及蓝光区域中发射并显示呈任何色相组合的图像的多色显示器面板。由既定显示器可产生色彩的整个集合称为显示器的色域。红、绿及蓝色构成三原色，通过适当混合这些三原色可产生其他所有的颜色。然而，可使用另外的颜色来扩充色域。此外，有用于在可见范围以外发射的显示器的实际应用。因此，各发光元件或器件的三元-核/壳量子点可经选择以具有适于应用的发射波长。这些波长的特性可为紫外、蓝色、青色、绿色、黄色、洋红色、红色或红外、或其任何组合。

[0076] 术语“像素”采用其业内公认的用法，用来指可经激发以独立于其他区域发光的显示器面板区域。术语“发光元件”及“独立控制的发光元件”用于此讨论目的与像素同义。还应注意，不应从术语像素或发光元件推断实际尺寸的要求。器件可由单一大发光元件、数以百万记的小发光元件、或其中的任何实际构造构成。已公认，在全色系统中，将同时使用数个具有不同颜色的像素来产生宽范围色彩，且观察者可将此一群组称为一个像素。出于此公开的目的，将这样的一群组视为几个不同发光元件或像素。

[0077] 本发明的无机发光器件可具有宽带发射。宽带发射是具有可见光谱多个部分中的重要分量的光,例如蓝光及绿光。宽带发射也可以包括其中发射光谱的红、绿及蓝光部分的光以产生白光。白光是使用者看上去为具有白色的光,或具有足以与彩色滤色器结合使用来产生实际全彩色显示的发射光谱的光。本文所用术语“白光发射”是指在内部产生白光的器件,即使在观看之前该光的一部分可通过彩色滤色器去除。因此,本发明的白光发射无机发光器件可作为固态光源(例如灯)用于照明应用。在显示器应用中,此一白光发射无机发光器件可用作显示器背光用于调节光的光选通器件中以形成图像。此情况的一个实际实例可以是液晶显示器(LCD)中的显示器背光。

[0078] 电致发光应用,例如显示器及照明,使用该器件中这些量子点的总体性质。业内亦有仅利用单一量子点性质的电致发光应用。举例而言,单一分子LED(或激光)可为埋置于经蚀刻的中视镜的(mesosopic)异质结中的单一量子点(J. Vuckovic 等人, Appl. Phys. Lett. 82, 3596(2003))、或可经制造以便LED(或激光)的所有主动层皆包含于单一纳米晶体中(R. Agarwal 以及 C. M. Lieber, Appl. Phys. A :Mater. Sci. Proc. 85, 209-215(2006))。在良好界定的定时或时钟处产生单一光子(使用单一光子LED)的能力对于量子密钥分配的实际实施方案(N. Gisin 等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145(2002))、以及基于光子量子位元(qubit 或 quantum bit)的量子计算(E. Knill 等人, Nature 409, 46(2001))及网络极为重要。当评价单一光子源的品质时要考虑三种不同标准:高效率,小的多光子概率(通过二阶相干函数 $g^{(2)}(0)$ 测量),及量子不可分辨性。对于一些量子密码编译实施方案,例如, BB84 协议(N. Gisin 等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145(2002)),要求高效率及小 $g^{(2)}(0)$,但具有量子不可分辨性并不是必要的。另一方面,对于量子信息系统中的几乎所有其他应用,例如,线性光学量子计算 LOQC(E. Knill 等人, Nature 409, 46(2001))而言,这些光子需要经受多光子干涉,且因此需要量子不可分辨性。

[0079] 已经构造通过激光进行光泵浦(C. Santori 等人, Nature 419, 594(2002))及电泵浦(Z. Yuan 等人, Science 295, 102(2002))的单一光子LED,其中在大多数情况下发射物质是自组装量子点。改进器件效率的典型途径是在微腔构造中设置量子点,其中在所有三维方向上进行限制可获得最佳结果。由于限制的原因,器件的 IQE 得以改进(由于帕塞尔效应)且收集效率极大增强(由于可用输出模式数量极大减少)。与 IQE 改进相关者是量子点辐射寿命的极大降低(约 5 倍),降至约 100-200ps,此辐射寿命的降低亦使得量子不可分辨性得以改进(A. J. Shields, Nature Photon. 1, 215(2007))。因此,高效率及量子不可分辨性二者的关键因素是短辐射寿命。这样,由于本发明三元-核/壳量子点与典型胶体量子点相比具有极大降低的辐射寿命,因此其有利地用于以光学方式或以电方式泵浦的单一光子LED器件。本发明三元-核/壳量子点的另一有用方面是其不闪烁荧光。自然地,若单一光子LED源由于不期望闪烁荧光特性而停止,则其有用性将极大降低。就电泵浦单一光子LED而言,本发明的优选光电子器件具有两个间隔开的电极以及布置于该两个间隔开的电极之间的单一三元核/壳纳米晶体120。如本领域中已知的,含单一三元核/壳纳米晶体120的电泵浦单一光子LED也可以包括n-及p-传输层、围绕该单一纳米晶体的导电有机或无机矩阵材料、分布式布拉格反射镜(distributed bragg reflector)、及其他现有增强作用以改进器件的 IQE 及收集效率。对于光泵浦单一光子LED而言,优选实施例是光学腔,其包含至少一在适宜矩阵中包括单一三元核/壳纳米晶体120的层,及用于光学激发三

元核 / 壳纳米晶体 120 以使得发射 UV、可见或红外光的光源。该矩阵材料可为无机物、有机物或其组合。优选地,该光源是激光。如本领域已知的,包含单一三元核 / 壳纳米晶体 120 的光泵浦单一光子 LED 也可以包括介质反射镜、光子晶格、间隔层、及其他现有增强作用以改进器件的 IQE 及收集效率。总之,本发明三元 - 核 / 壳量子点的不闪烁荧光及短辐射寿命两种性质使得其可额外用于单一光子 LED 器件 (以光学方式或电方式泵浦) 中从而可用于量子密码编译及量子计算应用中。

[0080] 呈现以下实例以进一步理解本发明而不应理解为限制本发明。

[0081] 本发明实例 I-1

[0082] 本发明三元核 / 壳不闪烁荧光纳米晶体 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$ 的制备:

[0083] 所有合成途径皆使用标准无空气程序利用干燥箱及希莱克线 (Schlenk line) 实施。产生三元核的第一步系形成 CdSe 核。通常,将 0.0755 克 TDPA (1- 十四烷基膦酸)、4 克预脱气 TOPO (三辛基氧化膦)、及 2.5 克 HAD (十六烷基胺) 添加于三颈烧瓶中。将混合物于 100°C 下脱气半个小时。通过将 0.01 摩尔硒溶于 10 毫升 TOP (三辛基膦) 中制备 1M TOPSe 的储备溶液。将 1 毫升 TOPSe 添加于该烧瓶中并将混合物加热至 300°C。在剧烈搅拌下快速注入镉储备溶液 (0.06 克 CdAc_2 于 3 毫升 TOP 中) 以使 CdSe 纳米晶体成核,此后将温度设定在 260°C 用于进一步生长。5-10 分钟后,不再加热并使烧瓶冷却至室温。

[0084] 将 2.5 毫升如此制得的粗 CdSe 核在半小时内再次加热至 300°C。在干燥箱中制备两种溶液。一种溶液由 0.14 毫升 1M ZnEt_2 (于己烷中) 及 0.56 毫升 TOP 构成;另一种由 0.14 毫升 1M TOPSe (于 TOP 中) 及 0.56 毫升额外 TOP 构成。将两种溶液分别装载于 1 毫升注射器 (syringe) 中。一旦核粗制溶液的温度达到 300°C,即将 0.35 毫升 ZnEt_2 溶液自注射器注入加热溶液中,随后在 20 秒钟内注入 0.35 毫升 TOPSe 溶液。以 20 秒钟的时间间隔重复以上程序直至两个注射器的内容物皆耗尽为止。添加后,将反应混合物再加热 5 分钟,以及然后不再加热以使反应停止。

[0085] 此制造方法的最终步骤是使 CdZnSe 三元核形成壳。将具有如此制得的粗 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 核的三颈反应烧瓶加热至 190°C。在剧烈搅拌下缓慢地逐滴添加 ZnEt_2 (1M, 0.625 毫升) 及 TOPSe (1M, 1.25 毫升) 于 1 毫升 TOP 中的溶液。添加完后,使温度降至 180°C 并将溶液再搅拌 1 小时以形成经退火 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$ 纳米晶体。

[0086] 本发明实例 I-2

[0087] 本发明三元核 / 壳不闪烁荧光纳米晶体 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSeS}$ 的制备:

[0088] 所有合成途径皆使用标准无空气程序利用干燥箱及希莱克线实施。产生三元核的第一步是形成 CdSe 核。在三颈烧瓶中,将 0.2 毫摩尔 CdO 及 0.5 克硬脂酸加热至 180°C 直至混合物变得澄清为止。在干燥箱内,将 3 毫升 HDA 及 6 毫升 TOPO 添加于该混合物中。在希莱克线上在剧烈搅拌下将混合物加热至 310°C,随之注入 1 毫升 1M TOPSe。然后使温度降至 290-300°C 并再搅拌 10 分钟。

[0089] 然后,在 CdSe 核上形成 ZnSe 壳。使核粗制溶液冷却返回至室温后,将其重新加热至 190°C。在注射器中添加 260 微升于己烷中的 1M 二乙基锌、260 微升 1M TOPSe 及 2 毫升 TOP。然后将注射器内容物以 10 毫升 / 小时的速率添加于 CdSe 核粗制溶液中。添加后,使混合物温度降至 180°C,以使所得三元核退火 45-90 分钟。180°C 退火后,使混合物温度返回至室温。然而于 300°C 下实施二次退火 30 分钟以产生含合金组合物梯度的三元核纳米晶

体。

[0090] 此制造方法的最后步骤是利用 ZnSeS (在以下实例中为 $\text{ZnSe}_{0.33}\text{S}_{0.67}$) 使 CdZnSe 三元核形成壳。在新的 3- 颈烧瓶中添加 1.5 毫升 CdZnSe 粗制核、4 毫升 TOPO 、及 3 毫升 HDA ，随后将混合物加热至 190°C 。在注射器中添加 804 微升于己烷中的 1M 二乙基锌、268 微升 1MTOPSe 、536 微升于己烷中的 0.25M 双(三甲基甲硅烷基)硫化物及 2.5 毫升 TOP 。然后将注射器内容物以 10 毫升 / 小时的速率添加于 CdZnSe 核粗制溶液。添加后,使混合物温度降至 180°C ,以使所得三元核退火 45-90 分钟。

[0091] 图 10 展示此实例三元核 / 壳纳米晶体的 TEM(透射式电子显微镜)图像。应注意,发射纳米晶体是纵横比为约 2.5 : 1 的量子棒。图 11 展示此实例经分离的三元核 / 壳纳米晶体的 STEM(扫描 TEM)图像。该图像是以 5 百万放大倍数获得。该纳米晶体是沿 (-2100) 纤锌矿轴成像。该图像展示,该纳米晶体在纳米棒中心具有纤锌矿晶格结构(如由晶格条纹的波纹所示)且在纳米棒的末端具有立方(或闪锌矿)晶格,如通过晶格条纹的定向(alignment)所示。亦获得此实例的核三元纳米晶体(因此无外壳)的 STEM 图像,其展示自该纳米晶体的中心的纤锌矿至该纳米晶体表面处的立方(闪锌矿)的晶格过渡。

[0092] 单一分子闪烁荧光及反聚束(anti-bunching)测量

[0093] 对实例 I-1 及 I-2 的三元核 / 壳纳米晶体实施标准单一分子闪烁荧光及反聚束测量。此外为了进行比较,还测量了来自量子点公司(Quantum Dot Corporation)的现有技术 CdTe 纳米晶体(80%量子产率)。对于两种单一分子测量,遵循标准程序以用于在石英盖玻片上产生极稀薄纳米晶体膜。光学测量是使用由 532 纳米连续绿光激光激发的尼康共焦显微镜(Nikon confocal microscope)实施。通过油浸物镜(1.5NA)将激光激发聚焦成约 400 纳米的衍射极限光斑。借助同一物镜收集来自试样的发射,其中通过滤光器滤除 532 纳米的光。然后将发射引入硅雪崩光电二极管(SAPD)中。荧光强度对时间迹线(trace)是通过将 SAPD 输出馈送至积分时间为 1-30ms/ 区段(bin)的 TTL 多频道分析仪(multichannel scaler)而获得。用于激发所有纳米晶体(本发明及现有技术两者)所用激光功率密度在约 $0.1\text{--}10\text{kW}/\text{cm}^2$ 之间变化。反聚束测量是使用具有 50/50 分束器及两个单一光子计数 SAPD 的 Hanbury-Brown 和 Twiss 设备(R. Hanbury 等人, Nature 177, 27(1956))实施。该两个 SAPD 连接至时间振幅转换器的开始及停止输入,其输出储存于时间相关光子计数卡中。

[0094] 图 12A 及 12B 给出实例 I-1 的核 / 壳三元纳米晶体的荧光时间迹线的实例,对于图 12A 中所示的数据,激光功率密度约 $1\text{kW}/\text{cm}^2$ (30ms 时间区段),而对于图 12B 中的数据而言,激光功率密度为约 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ (10ms 时间区段)。可以看出,这些三元纳米晶体的工作时间(on-time)为约 10 分钟。实际上,三元纳米晶体停止并非由于闪烁荧光现象,而是由于光致漂白。因此,具有良好光稳定特性的三元纳米晶体具有长达数小时的工作时间(对于 $1\text{kW}/\text{cm}^2$ 的激发密度而言)。亦证实,在极快时间标度上并不出现闪烁荧光,这是因为对小至 1ms 的时间区段获得相似时间迹线。在 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ 的更高的激光功率激发密度下,图 12B 展示三元点的工作时间为约 10 分钟(超过约 10 分钟,在 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ 激发密度下所有三元点变得光致漂白)。来自实例 I-2 的三元点同样具有极长工作时间(> 10 分钟);此外其由于光致漂白而停止。

[0095] 出于比较,图 13 展示现有技术 CdTe 纳米晶体在 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ 激光功率激发密度下的荧光时间迹线,其中收集时间区段为 10ms。图 13 中所示的时间迹线特性是文献中所报告纳

米晶体薄膜的典型特性,其中所报告最高工作时间为约 1 分钟。因此,本发明三元核 / 壳纳米晶体与先前在文献中所报告的现有技术纳米晶体相比具有明显不同单一分子荧光间歇现象特性。

[0096] 图 14A 及 14B 分别给出实例 I-1 的核 / 壳三元纳米晶体及现有技术 CdTe 纳米晶体的代表性二阶相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。三元纳米晶体的相关函数在 $\tau = 0$ 处展示明显的反聚束特性。此对于本发明纳米晶体尤其重要,这是因为其表明不闪烁荧光特性是由于分离的纳米晶体。可以看出,核 / 壳三元纳米晶体的辐射寿命(平均 4-5 纳秒)明显低于现有技术 CdTe 纳米晶体的辐射寿命(平均 20 纳秒)。为了比较,量子棒的辐射寿命(通过反聚束测量得出)可介于 20-200 纳秒之间,而自组装量子点的寿命在 1-2 纳秒范围内。对于实例 I-2 的三元核 / 壳纳米晶体,光致漂白问题导致难以使用反聚束测量推测辐射寿命。

[0097] 量子产率测量

[0098] 对由实例 I-1 及 I-2 的三元核 / 壳纳米晶体构成的致密纳米晶体膜实施绝对量子产率测量(使用积分球)。对于 I-1 情况,实施标准配位体交换以去除 TOPO、HDA 及 TOP 配位体且其仅用 HDA 替换。将甲苯制成的 HDA 终端纳米晶体的浓缩分散液滴注于载玻片上。所得绝对量子产率约为 75%。相比而言,相应分散液的相对量子产率为约 80%。对于 I-2 情况,实施配位体交换以用嘧啶替换所生长配位体。再一次形成较浓分散液(乙醇溶剂)并滴注于载玻片上。所得膜的绝对量子产率约为 40%,而相应分散液的产率为约 36%。在两种情况下,在自溶液测量至致密膜测量的过程中量子产率皆未降格(在实验误差范围内)。相比而言,现有典型纳米晶体在自溶液至膜的过程中量子产率陡降至少 2 或 3 倍(Achermann 等人, Nano Lett 6, 1396 (2006))。

[0099] 总之,实例 I-1 及 I-2 的三元核 / 壳纳米晶体展示不闪烁荧光(具有大于数小时的工作时间)、与自组装量子点相似的极短辐射寿命(4-5 纳秒)及在致密纳米晶体磷光体膜中抵抗邻近猝灭。

[0100] 主要元件符号说明

[0101]	10	衬底
[0102]	11	LED
[0103]	12	行电极
[0104]	13	像素元件
[0105]	14	列电极
[0106]	15	EL 单元
[0107]	16	阵列
[0108]	17	第一电极
[0109]	18	行
[0110]	19	列
[0111]	20	第二电极
[0112]	22	数据驱动器
[0113]	23	选择驱动器
[0114]	24	控制线
[0115]	30	控制器

[0116]	31	半导体矩阵
[0117]	33	发光层
[0118]	35, 37	电荷传输层（可选）
[0119]	44	电接触
[0120]	45	电接触
[0121]	100	三元半导体纳米晶体
[0122]	110	半导体壳
[0123]	115	有机配位体
[0124]	120	三元核 / 壳纳米晶体
[0125]	130	半导体矩阵
[0126]	135	三元表面区
[0127]	140	无机纳米粒子
[0128]	145	三元中心区
[0129]	150	无机发光层
[0130]	160	衬底
[0131]	170	阳极
[0132]	180	阴极
[0133]	190	总线金属
[0134]	200	无机发光器件
[0135]	311	功率线
[0136]	312	数据线
[0137]	313	选择线
[0138]	320	选择晶体管
[0139]	321	第一半导体区
[0140]	326	端子
[0141]	330	电容器
[0142]	332	接触孔
[0143]	333	电容器电极
[0144]	340	功率晶体管
[0145]	341	第二半导体区
[0146]	341a	固有子层
[0147]	341b	经掺杂子层
[0148]	342	接触孔
[0149]	343	功率晶体管栅电极
[0150]	345	接触孔
[0151]	346	端子
[0152]	381	下部电极
[0153]	401	第一绝缘层
[0154]	402	第二绝缘层

-
- | | | |
|--------|-----|----------|
| [0155] | 403 | 像素间绝缘体 |
| [0156] | 410 | 无机电致发光媒介 |
| [0157] | 420 | 上部电极 |
| [0158] | 450 | 光 |

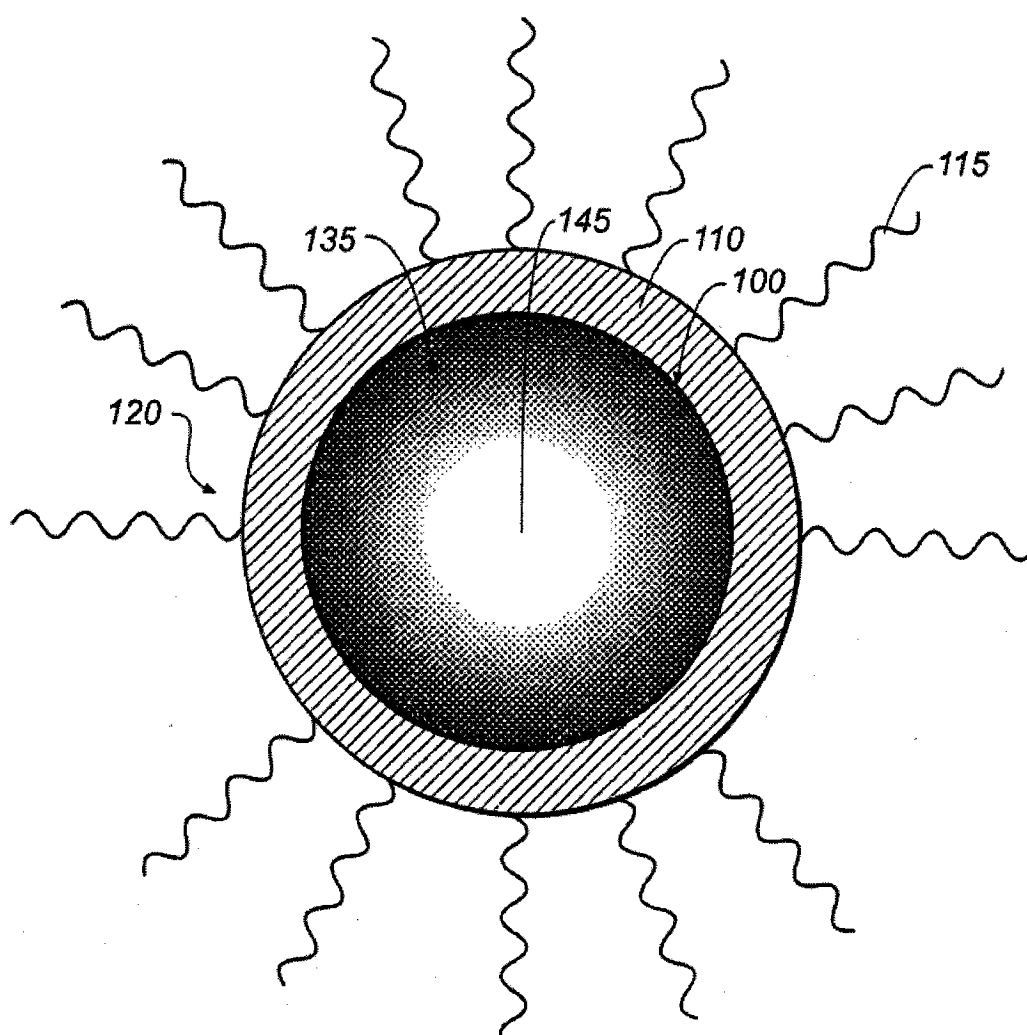


图 1

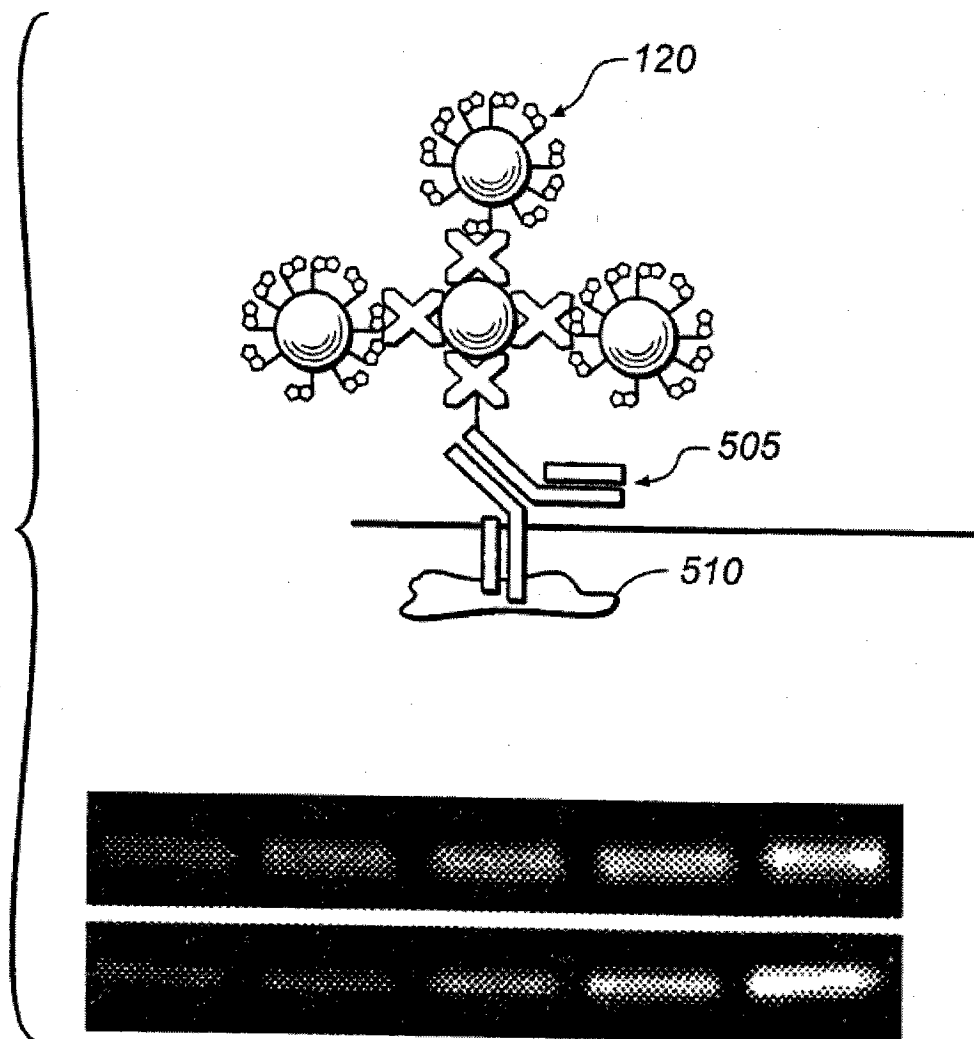


图 2

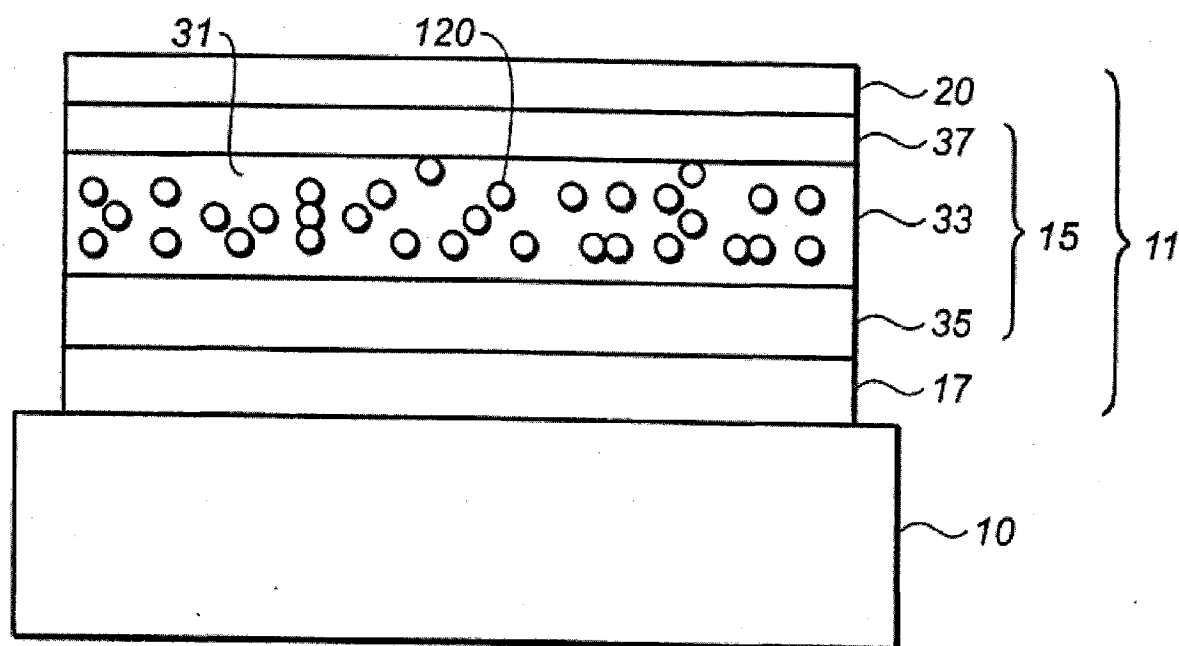


图 3

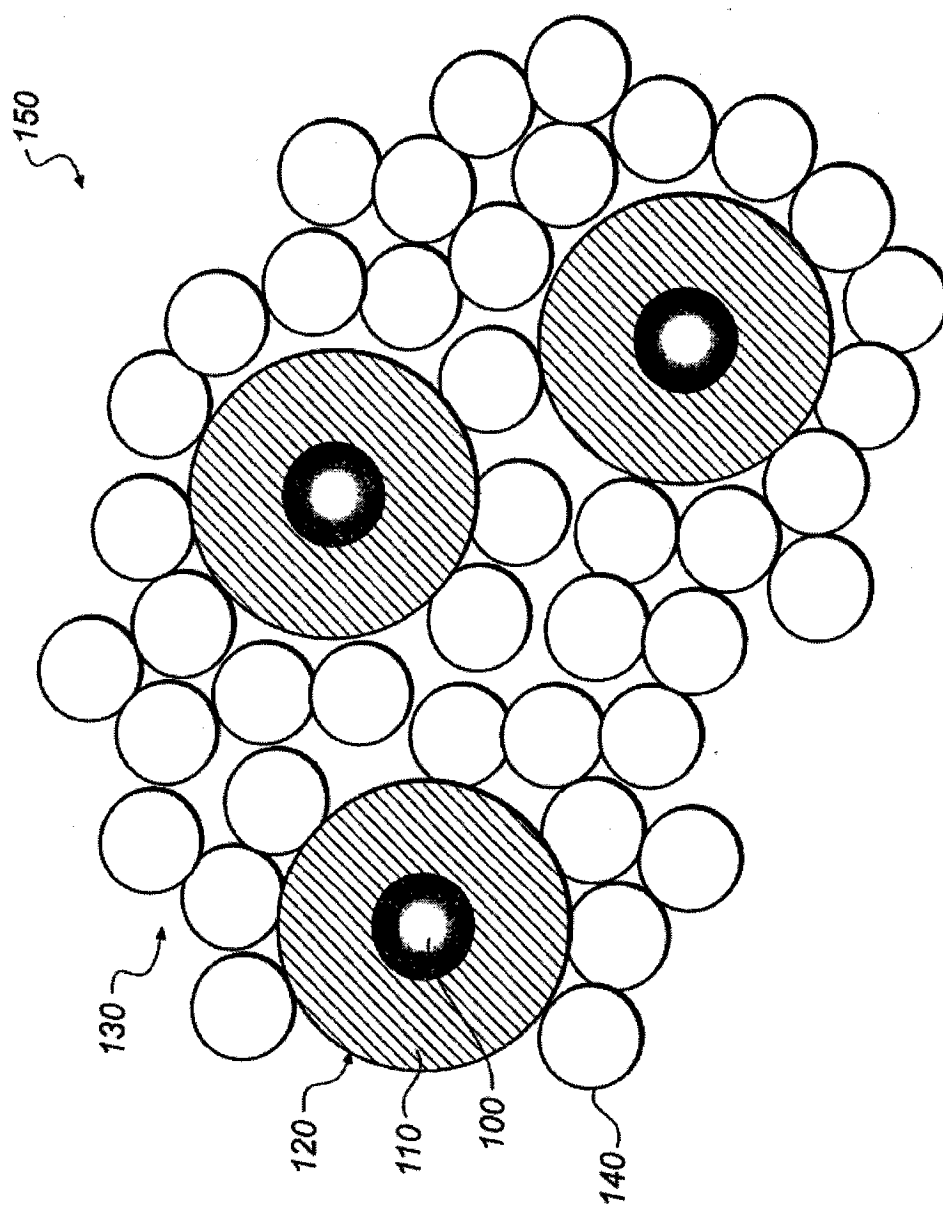


图 4

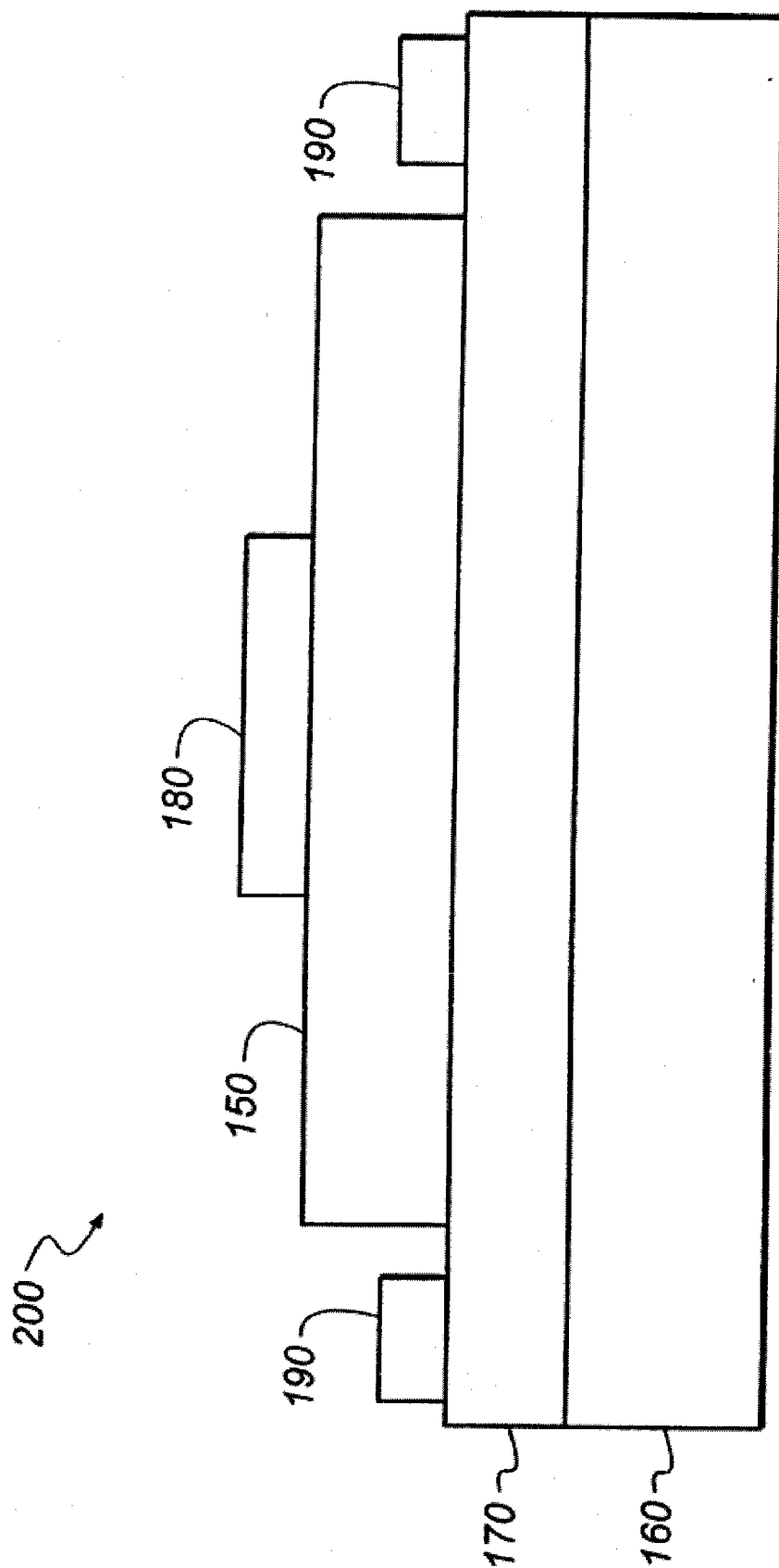


图 5

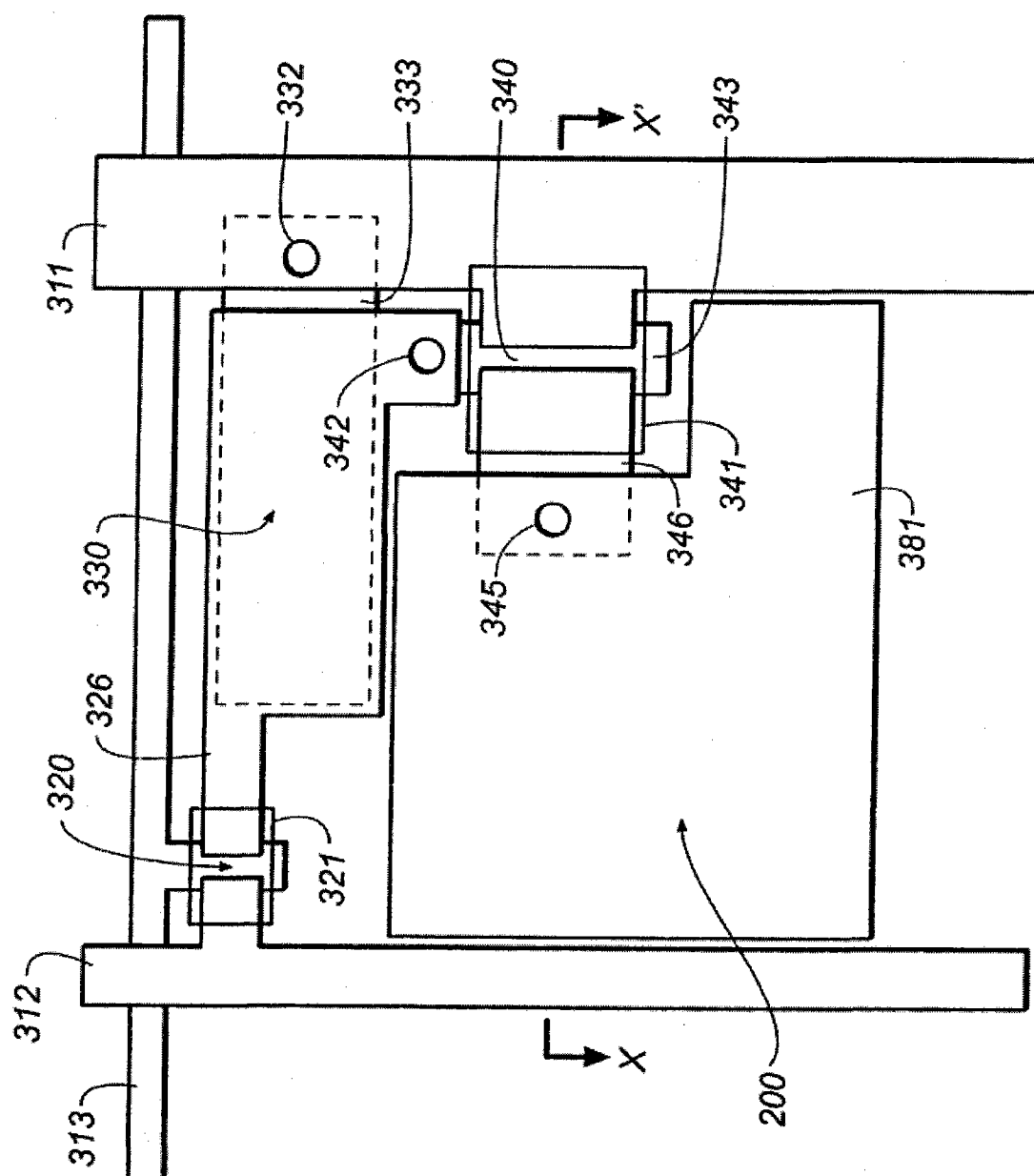


图 7

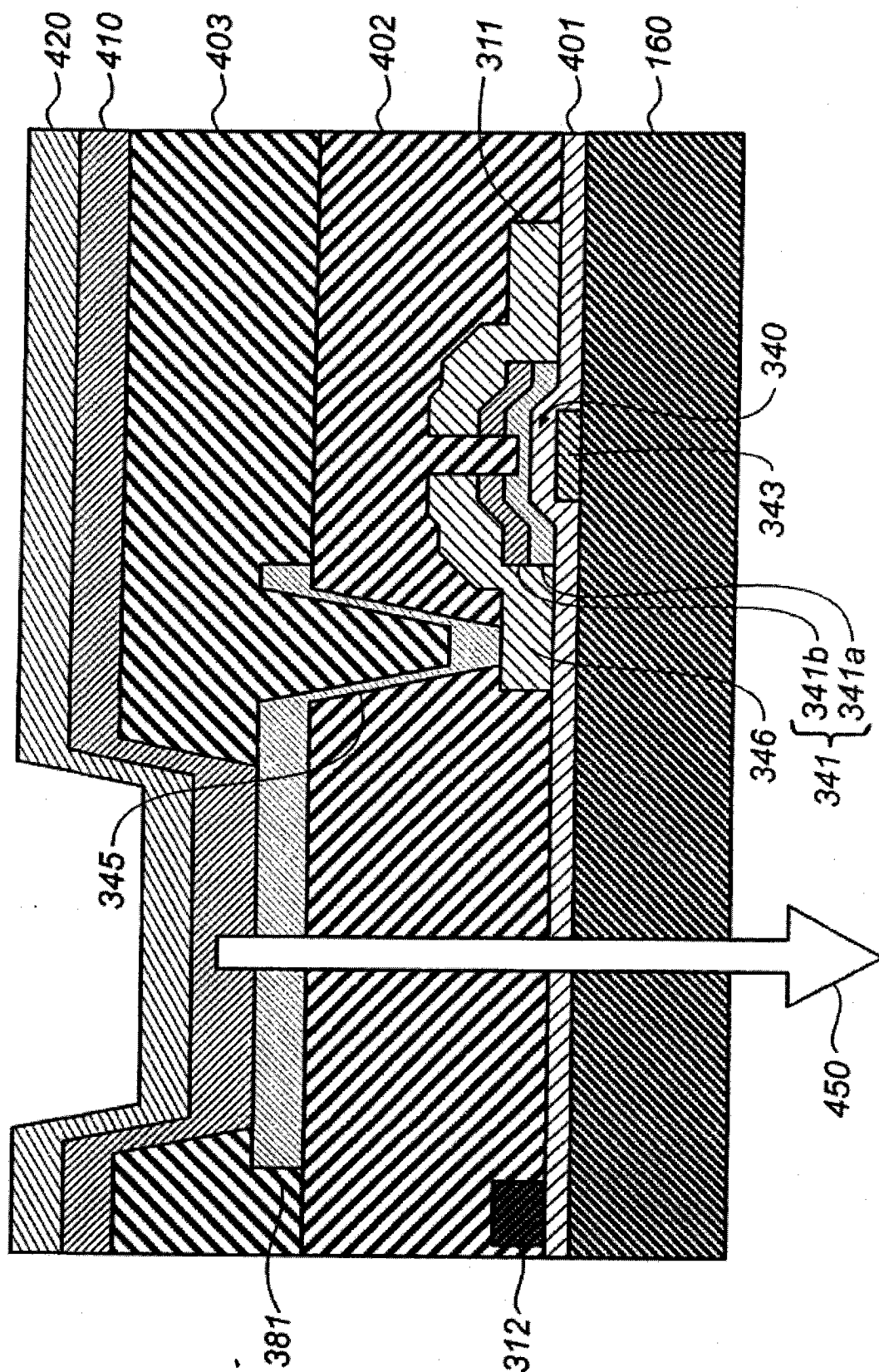


图 8

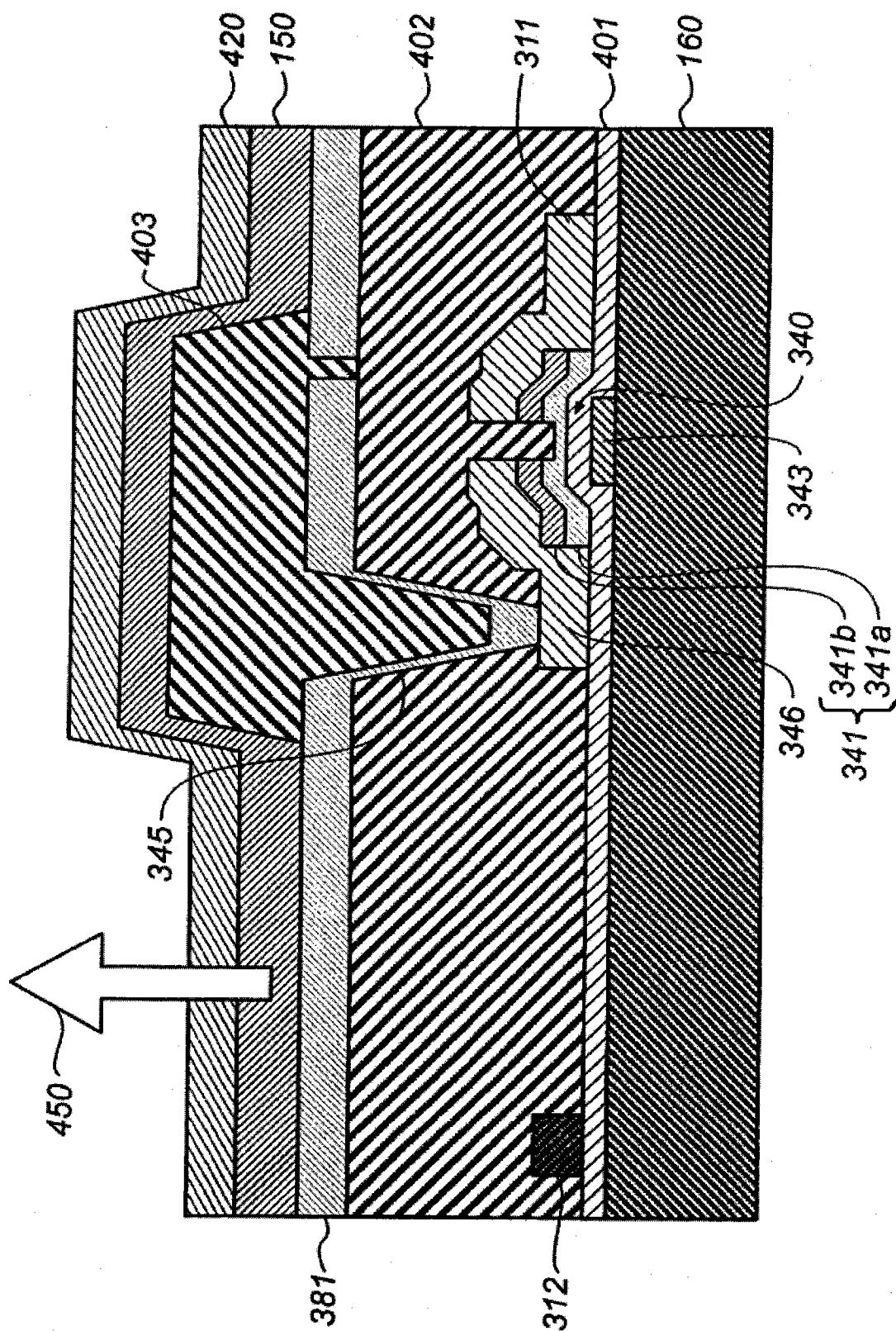


图 9

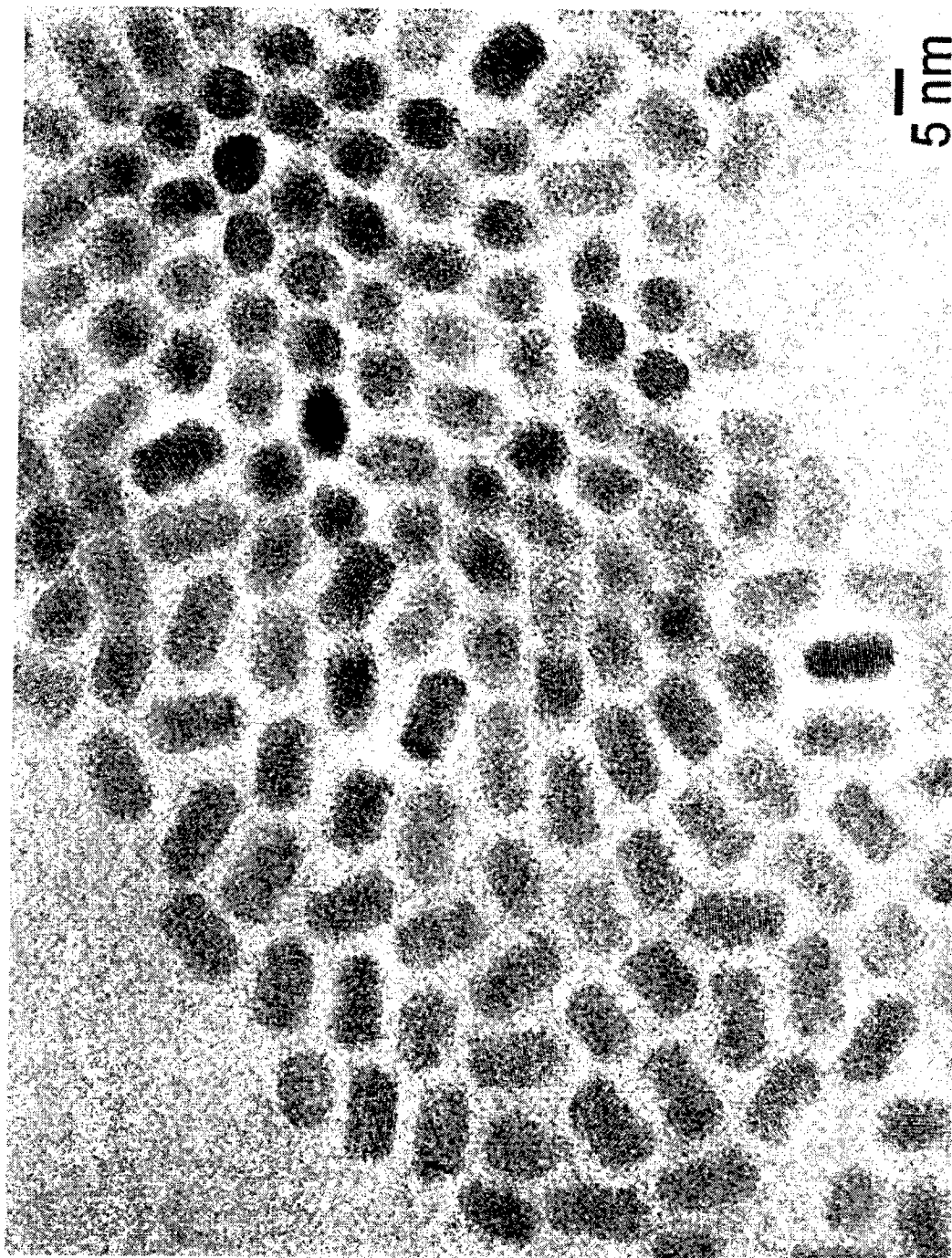


图 10

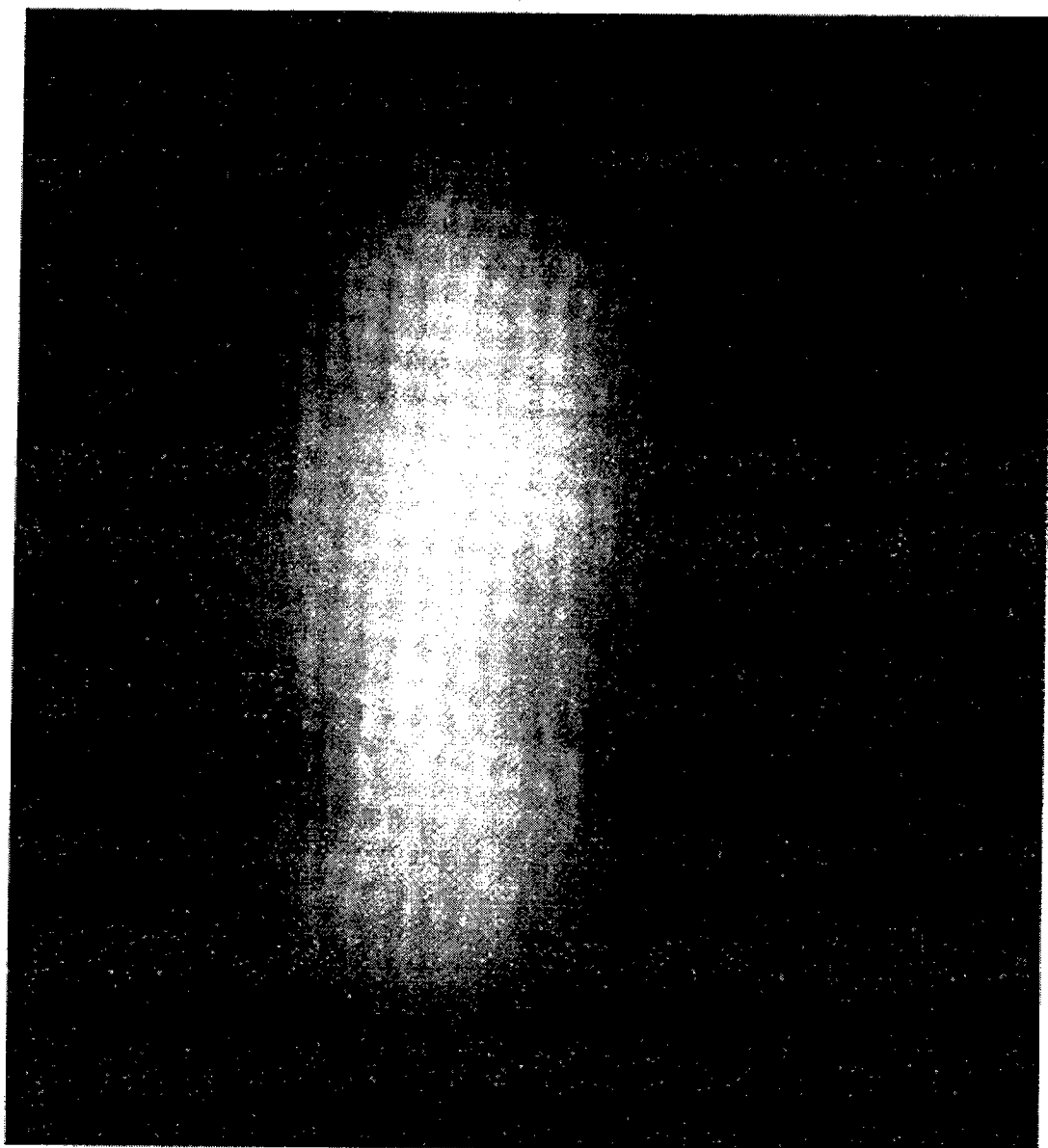


图 11

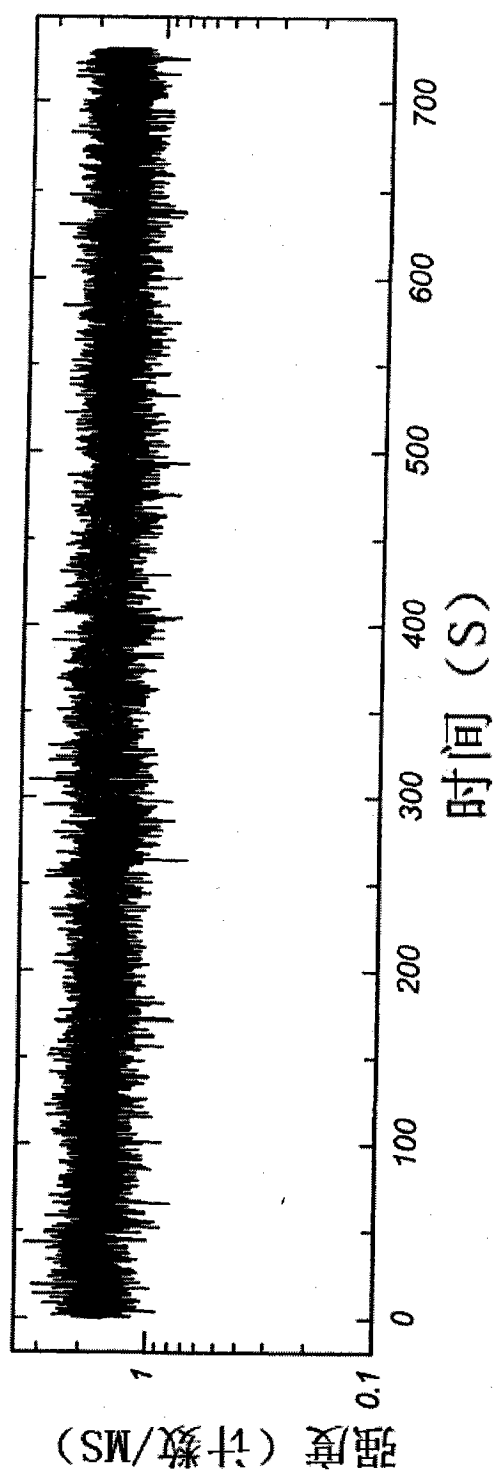


图 12A

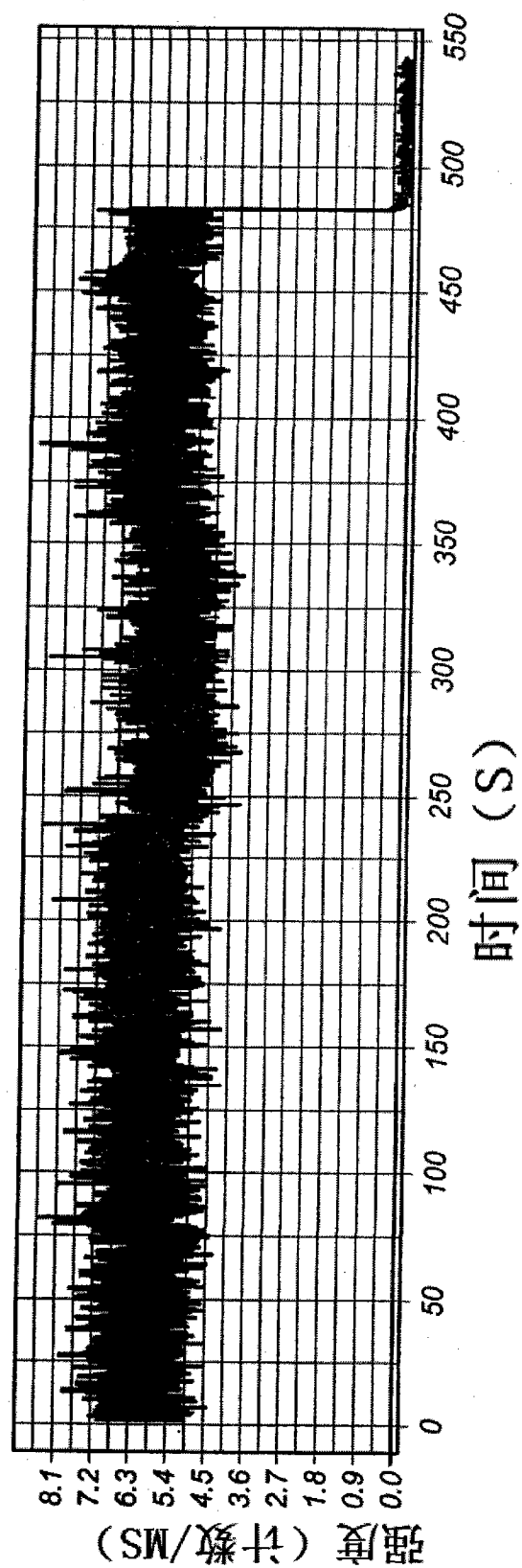


图 12B

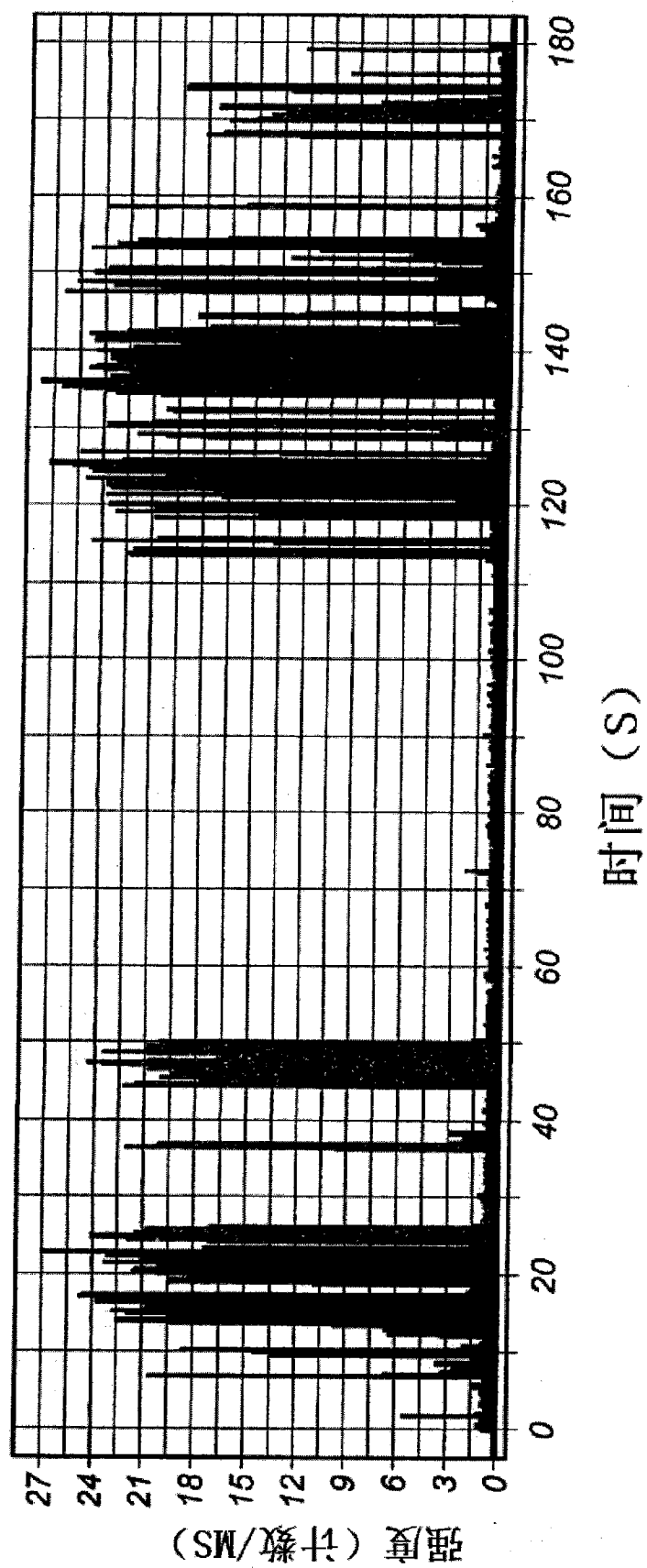


图 13

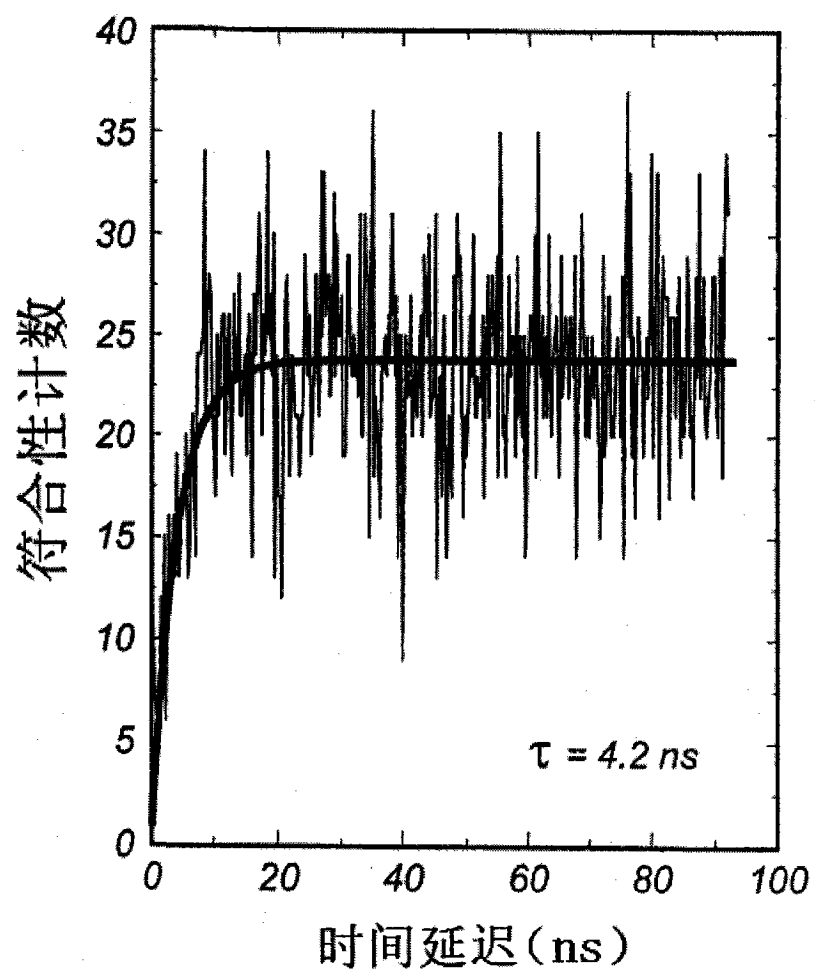


图 14A

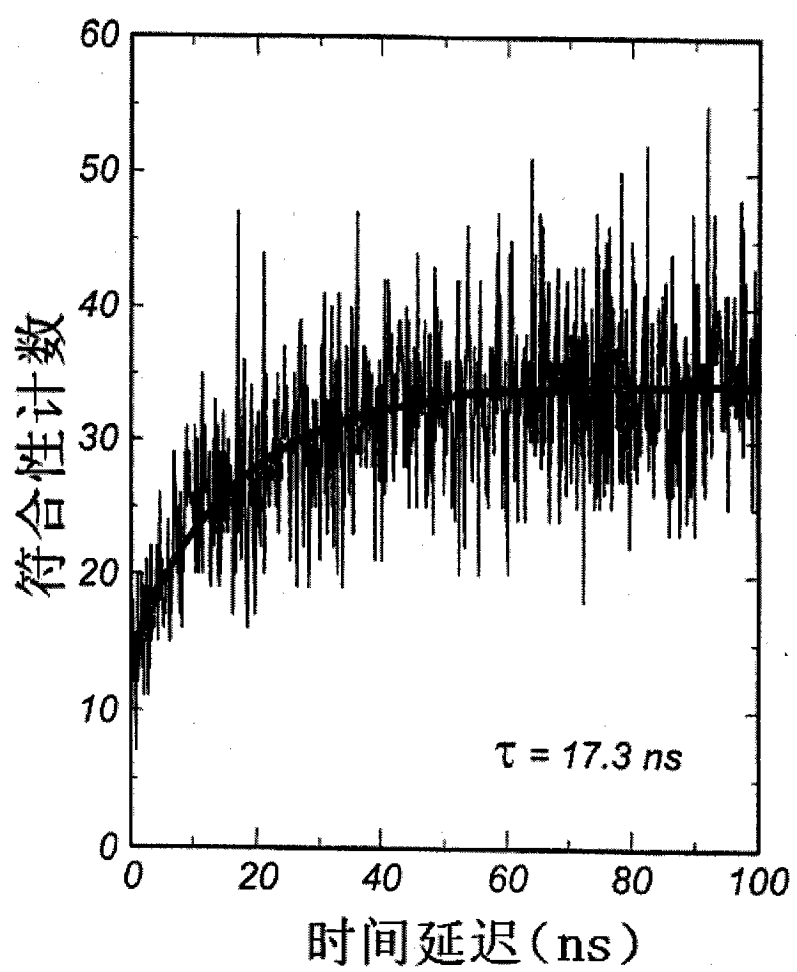


图 14B