

國立交通大學  
材料科學與工程學系

碩士論文

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  量子點之合成與其發光元件  
應用

Synthesis of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  Quantum Dots and  
Their Applications as Light Emitting  
Devices

研究生：馮慧元 (Hui-Yuan Feng)

指導教授：徐雍瑩 博士 (Dr. Yung-Jung Hsu)

中華民國 一百年 七月

# $Cd_xZn_{1-x}Se$ 量子點之合成與其發光元件應用

學生：馮慧元

指導教授：徐雍瑩 博士

國立交通大學

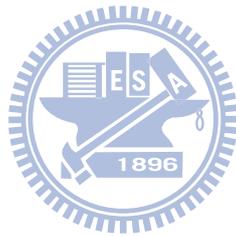
材料科學與工程學系

## 中文摘要

在本篇論文，我們利用熱注射合成法合成 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 三元合金量子點，並且討論其光學特性和微結構，最後將量子點應用在發光元件上面。在合成的過程中，藉由調整octadecene和oleylamine的比例，可以獲得具不同粒徑大小的量子點和較佳的發光特性。我們發現oleylamine的使用量對於量子點的發光波段和粒徑大小有舉足輕重的影響，oleylamine的使用量增加時，量子點的粒徑從 14.2 nm縮小到 6.7 nm，而量子點的發光波長則從 621 nm藍位移到 525 nm。

因為Se對Cd和Zn的反應性不同，我們利用此特性，合成出一個富含CdSe的核心、而外殼是ZnSe的核殼結構量子點。我們將benzoyl peroxide作為一個蝕刻的藥品，將此具核殼結構的量子點進行蝕刻實驗，當量子點經過benzoyl peroxide的處理後，量子點的螢光量子產率開始下降，但是發光波段並沒有任何變動，此現象暗示著ZnSe的外殼已經被蝕刻，如此一來會降低核心的 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 螢光發光強度，此結果更加可以證明所合成的量子點是一個以核心為 $Cd_xZn_{1-x}Se$ ，而外殼為ZnSe成份的核殼結構。

最後，我們將合成的量子點當作發光層，應用在發光元件上面。經由供給一個適當的外加偏壓，量子點發光元件可以發出範圍甚廣的顏色波段。此結果展現了本研究所開發的合成程序的優點，亦即所獲得的量子點產物能進一步被運用在電致發光的元件上，來發出高亮度的顏色且廣闊的波段。



# Synthesis of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ Quantum Dots and Their Applications as Light Emitting Devices

Student: Hui-Yuan Feng

Advisors: Dr. Yung-Jung Hsu

Nation Chiao Tung University

Department of Materials Science and Engineering

## Abstract

In this work, we synthesized ternary alloyed  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  quantum dots (QDs) with the hot-injection method, discussed the resultant optical characteristics and microstructures, and investigated their applications as light emitting devices. The ratio of octadecene to oleylamine employed in synthesis was modulated to obtain QDs with different sizes and satisfactory performance. It was found that QDs' emission and size were dependent on the amount of oleylamine used. With increasing oleylamine amount, the QDs' size was decreased from 14.2 to 6.7 nm, while their emission wavelength was blue-shifted from 621 to 525 nm.

Because of the difference in reactivity between Cd/Se and Zn/Se, a core-shell structure in which CdSe was rich in core and ZnSe comprised the shell was observed in the as-synthesized QDs. The core-shell structure of QDs was revealed with the etching experiment by using benzoyl peroxide as the etching reagent. As QDs were treated with benzoyl peroxide, the corresponding quantum yield was decreased whereas their emission wavelength did not change, implying that the shell of ZnSe was etched to depress the photoluminescence of the core of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ . This outcome provided a solid proof that the as-obtained QDs had the core-shell structure of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-ZnSe}$ .

At last, we applied QD products as active layer in the light emitting devices. With an appropriate external bias, the QD-emitting device could emit a wide range of colors. This result demonstrates the advantage of using the present synthetic route to obtain various QD products that may emit bright colors in their light emitting diode prototypes.



## 誌謝

轉眼間碩士班兩年就過去了，首先我誠摯的感謝指導教授徐雍瑩博士，因為老師細心的教導使我得以了解奈米材料領域的深奧，不時的與我討論並指點我正確的方向，使我在這兩年來獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我們學習的典範。

另外感謝交通大學材料所的吳耀銓老師和光電所的林建中老師兩位口試委員的建議與指導，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、歡笑與回憶以及最後和我一起互相鼓勵與趕論文的同學，感謝韋達、盈志和耀德學長在實驗與觀念的指導，極凱和宇志學長在實驗儀器量測上的幫忙以及同學與學弟妹的陪伴和鼓勵讓兩年的研究生活變得絢麗多彩，論文也得以順利完成。

特別感謝交大、清大、台科大等貴重儀器 SEM、TEM、XRD、PL 和 UV 技術員先生(小姐)辛苦的幫忙，讓我得以順利完成許多實驗的檢測。

最後，感謝我的好友友良和浩偉，假日可以陪我出去玩，得以紓解壓力，更感謝我的家人默默的鼓勵與支持，讓我得夠堅持至此，謝謝你們。

# 總目錄

中文摘要 .....	i
Abstract.....	iii
誌謝 .....	v
總目錄 .....	vi
圖目錄 .....	viii
表目錄 .....	xii
第一章 緒論 .....	1
1-1 半導體和奈米材料之性質 .....	1
1-1.1 半導體材料 .....	1
1-1.2 奈米材料 .....	3
1-2 量子侷限效應和量子點 .....	4
1-3 表面修飾 .....	6
1-3.1 表面化學修飾 .....	7
1-3.2 無機修飾 .....	9
1-4 熱注射合成法(hot-injection synthetic method).....	11
1-5 量子點在LED的運用 .....	12
1-6 合金量子點材料與文獻回顧 .....	15
第二章 實驗內容 .....	21
2-1 實驗藥品簡介 .....	21
2-2 熱注射合成系統 .....	24
2-3 分析儀器： .....	25
2-4 研究動機與目的 .....	28
2-5 核殼結構量子點 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 合成之實驗步驟 .....	31
第三章 實驗結果與討論 .....	33
3-1 核殼結構 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 量子點的合成與討論 .....	33
3-2 量子點核殼結構的證明 .....	49
3-2.1 實驗步驟 .....	49
3-2.2 實驗結果與討論 .....	50
3-3 量子點應用在自製的簡單元件 .....	54
3-3.1 實驗步驟 .....	54

3-3.2 實驗結果與討論 .....	56
第四章 結論 .....	62
第五章 未來工作與展望 .....	64
第六章 參考文獻 .....	65



## 圖目錄

圖 1-1 半導體材料的能階密度和能量關係圖。[2].....	4
圖 1-2 半導體材料的能階和密度和能量的關係圖。有三維、二維、一維和零維的區分。[2].....	4
圖 1-3 type I結構示意圖。.....	10
圖 1-4 type II核殼結構的能階關係與電子電洞對分離圖。[15].....	10
圖 1-5 熱注射合成系統。.....	11
圖 1-6 (a)為實驗自備的量子點，隨著大小不同而有不同的發光顏色。 (b)將量子點塗佈在元件中間，利用許多特定能階的高分子材料，將電子電洞控制在量子點層複合，如此便可使元件發出特定波長的光。[17].....	13
圖 1-7 光的強度(實線)和亮度(斜線區域)的比較圖，其中藍色是量子點LED，灰色是螢光粉LED。右上角是光三角形，其中白色是量子點LED可涵蓋的範圍，黃色是螢光粉LED的範圍。[18].....	14
圖 1-8 (a)改變前驅物的成分比例，合成出不同發光波段的量子點結構。(b)改變反應時間，得到不同PL發光圖譜的量子點。[19].	16
圖 1-9 隨著反應時間從 2 分鐘、10 分鐘、20 分鐘和 30 分鐘，可以觀察到不同發光現象的量子點。[11].....	16

圖 1-10 隨著成分比例不同，PL發光和UV吸收圖譜會隨之改變。[20]	18
圖 1-11 (a)當我們改變反應的成分和包覆劑NAC的濃度時，會影響量子點的成長與PL發光圖譜。(b)在Zn <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Se/NAC 莫耳比為3.8/0.2/1/5 的情形下，PH值的改變會影響量子點的PL發光圖譜。[21].....	18
圖 1-12 在不同成分比例的Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se材料中，所測量的的PL圖譜，其中Zn的比例為(a) 0、(b) 0.02、(c) 0.3、(d) 0.93、(e) 0.97、(f) 1，右上角的圖是由(d)樣品經由紫外光激發所發出的白光。[22]..	19
圖 2-1 熱注射合成系統 .....	24
圖 2-2 ZnSe和CdSe的能階關係圖。[25].....	30
圖 2-3 理論上合金材料Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se可合成出全域可見光波段的PL圖譜。[25].....	30
圖 3-1 樣品溶於甲苯溶液後，(a)在 365 nm激發波長下，改變包覆劑oleylamine量的不同，所得到量子點的PL發光圖譜。左上角是樣品在UV燈光下所發出的顏色。(b)在 340nm激發波長下所得到的UV吸收光譜圖。 .....	34
圖 3-2 在莫耳比Zn：Cd = 9：1 的系統中，XRD的分析圖。上面數字代表晶體結構各個不同的面。右邊是利用內插法，推估的元素成分比。 .....	37

- 圖 3-3 成分為莫耳比Zn : Cd = 9 : 1 的TEM圖，上面包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中反應時包覆劑Oleylamine為(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。..... 38
- 圖 3-4 此系列是莫耳比Zn : Cd = 8 : 2，樣品溶於甲苯溶液後，(a) 在 365 nm激發波長下，改變包覆劑oleylamine量的不同，所得到量子點的PL發光圖譜。左上角是樣品在UV燈光下所發出的顏色。(b)在 340 nm激發波長下所得到的UV-visible吸收光譜圖。..... 40
- 圖 3-5 此系列是莫耳比Zn : Cd = 7 : 3，樣品溶於甲苯溶液後，(a) 在 365 nm激發波長下，改變包覆劑oleylamine量的不同，所得到量子點的PL發光圖譜。左上角是樣品在UV燈光下所發出的顏色。(b)在 340 nm激發波長下所得到的UV-visible吸收光譜圖。..... 41
- 圖 3-6 在莫耳比Zn : Cd= 8 : 2 的系統中，XRD的分析圖。上面數字..... 43
- 圖 3-7 在莫耳比Zn : Cd= 7 : 3 的系統中，XRD的分析圖。上面數字..... 43
- 圖 3-8 在前驅物莫耳比為Zn : Cd = 8 : 2 的反應系統下的TEM圖，上面包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中包覆劑oleylamine 為(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。..... 44
- 圖 3-9 在前驅物莫耳比為Zn : Cd = 7 : 3 的反應系統下TEM圖，上面

包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中包覆劑oleylamine為	
(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。	45
圖 3-10 核殼結構示意圖。	47
圖 3-11 比較量子點蝕刻前與蝕刻後，隨著時間長短不同，PL的光譜有所差異。其中實驗是由沒有oleylamine所生成的量子點來進行蝕刻，(a) Zn : Cd = 9 : 1、(b) Zn : Cd = 8 : 2、(c) Zn : Cd = 7 : 3。	52
圖 3-12 蝕刻前與蝕刻後TEM的粒徑大小的差異，由左到右分別為未蝕刻、蝕刻 180 秒和蝕刻 300 秒，其中(a) Zn : Cd = 9 : 1、(b) Zn : Cd = 8 : 2、(c) Zn : Cd = 7 : 3。	53
圖 3-13 利用實驗系統為莫耳比Zn : Cd = 9 : 1 合成量子點製成簡便元件，其中oleylamine量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f)為EL圖譜。	58
圖 3-14 利用實驗系統為莫耳比Zn : Cd = 8 : 2 合成量子點製成簡便元件，其中oleylamine量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f)為EL圖譜。	59
圖 3-15 利用實驗系統為莫耳比Zn : Cd = 7 : 3 合成量子點製成簡便元件，其中oleylamine量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f)為EL圖譜。	60

圖 3-16 PL和EL圖譜的最大值發光波段之比較，其中莫耳比Zn : Cd  
 為(a) 9 : 1 (b) 8 : 2 (c) 7 : 3。 ..... 61

圖 3-17 本實驗系統，量子點元件的能階關係圖。 ..... 61



## 表目錄

表 3-1 在陽離子莫耳比Zn : Cd = 9 : 1，吸收光譜經過換算後得到樣

品的成分比，還有經過SEM的EDX分析後得到的元素比。.....	35
表 3-2 實驗系統莫耳比Zn：Cd = 9：1 中，利用TEM的分析資料計 算量子點平均的尺寸大小和成分並與SEM的比較。.....	39
表 3-3 實驗系統莫耳比Zn：Cd = 8：2 中，吸收光譜經過換算後得 到樣品的成分比，還有經過SEM的EDX分析後得到的元素比。 .....	42
表 3-4 實驗系統莫耳比Zn：Cd = 7：3 中，吸收光譜經過換算後得 到樣品的成分比，還有經過SEM的EDX分析後得到的元素比。 .....	42
表 3-5 實驗系統莫耳比Zn：Cd = 8：2 中，利用TEM計算量子點平 均的尺寸大小和成分並與SEM的比較。.....	46
表 3-6 實驗系統莫耳比Zn：Cd = 7：3 中，利用TEM計算量子點平 均的尺寸大小和成分並與SEM的比較。.....	46
表 3-7 經由文獻推導出核心ZnSe所含的比例，其中sample部分， 9-0 代表實驗系統是在莫耳比Zn <sup>2+</sup> ：Cd <sup>2+</sup> = 9：1 情況，加入 0 mL 的包覆劑oleylamine，diameter是量子點整個的粒徑大小。Total Zn atomic ratio代表利用TEM的EDX分析出整個量子點中ZnSe所佔 的比例。Core Zn atomic ratio代表利用式子 4-1 算出核心占有多 少ZnSe的比例。.....	48
表 3-8 隨著成分與蝕刻時間的不同，量子點粒徑大小有所差異。所	

有蝕刻的量子點實驗，皆挑選沒有包覆劑Oleylamine的樣品來進行蝕刻實驗。 ..... 53



# 第一章 緒論

## 1-1 半導體和奈米材料之性質

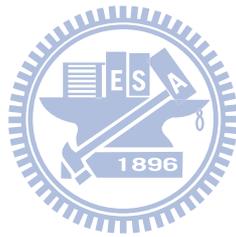
### 1-1.1 半導體材料

半導體材料起源於十九世紀，有四種主要的特徵：電阻和溫度成反比、整流效應、光伏特效應和光電導效應。M. Faraday 在 1833 年發現當溫度上升時，硫化銀的電阻會隨之而降低。在 1835 年 M. A. Rosenschild 發現電流在固體傳導時，會有非對稱的現象，之後 1847 年 F. Braun 發現部分礦物的電導率和電壓方向有關。在 1839 年 A. E. Becquerel 把半導體材料和電解質放在一起，發現中間的相連部分經由照光會產生電壓。在 1873 年 W. Smith 注意到硒(selenium, Se)在照光後電阻下降。以上四種特性被稱為半導體的四大特性[1]。

半導體材料最早被應用在偵測無線電波，之後整流器、紅外線偵測、光伏特電池和真空二極管，後來到了二次世界大戰，由於軍事上的需求，開始將半導體材料應用在雷達。往後從電晶體和積體電路慢慢蓬勃發展，現今我們所用的家電用品、電腦處理器、電視等等都是和半導體相關的產物。

當一個材料要導電，內部的電子從價帶獲得能量而躍遷至傳導

帶，電子可自由在傳導帶自由移動。當傳導帶和價帶中間沒有能階差，則稱為導體；如果能階很大，則為絕緣體；能階介於導體和絕緣體之間，則稱為半導體材料。



## 1-1.2 奈米材料

近年因為我們日常生活中很多東西都和奈米材料有關，奈米材料的科學與研究正在快速發展。當一個材料的其中一個維度在 1 到 100 奈米之間，則稱之為奈米材料。因為奈米材料和一般的塊材有著極大的不同，奈米材料的獨特物理和化學性質，可以應用在光電、生醫、化學和機械工業等。近年來的許多相關文獻的探討與發表，其中又以硒化鎘研究的最多。

當材料的體積變的很小時，改變了材料的原始特性，因為比表面積的增加，可以反應的面積也遠比一般的塊材來的大，活性也比較大，所以被利用在觸媒和感測器等常見的產品中。

但是表面積增加有一個缺點，材料表面常常存在著未鍵結原子或是其他種類的缺陷，造成奈米材料的不穩定，所以奈米材料通常需要接上其他種類的分子或是官能基來穩定。

我們生活在半導體與奈米材料的世代，日常生活隨處可見，對社會我們的影響更是前所未見的，所以我們有必要了解這些材料，並且繼續研發與創新。

## 1-2 量子侷限效應和量子點

如圖 1-1 所示，材料的能階在奈米等級之後，能階不像塊材一樣擁有連續的能階，開始發生能階不連續的情形。我們用混成軌域的觀念來看，當內部原子數增加時，在價帶的下層能階填滿之後，會開始往上佔據能階，所以傳導帶和價帶的能階慢慢變小，隨著材料大小變化，能階也跟著變化[3]。相對的，當材料變小，能階會開始增加，利用 $E=hc/\lambda$ 可以得知，材料的發光波段 $\lambda$ 開始降低而產生藍位移，此現象就稱為量子侷限效應(quantum confinement effect)。

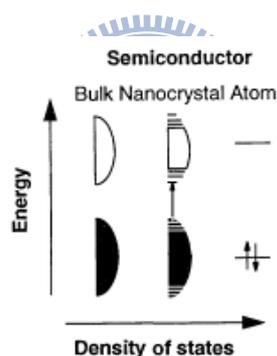


圖 1-1 半導體材料的能階密度和能量關係圖。[2]

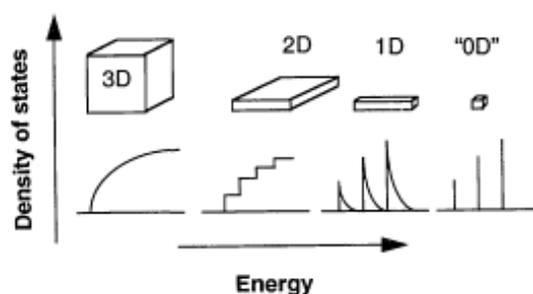


圖 1-2 半導體材料的能階和密度和能量的關係圖。有三維、二維、一維和零維的區分。[2]

我們利用另一種角度來看[3]，因為電子本身擁有波粒兩種性質，當電子的波長和奈米材料的粒徑可以比較時，就會有量子效應的存在。依照電子能階的公式：

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2 \quad (1-1)$$

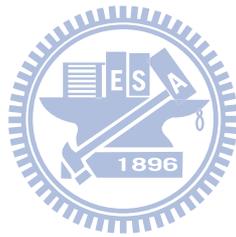
$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)h^2 / 8mL^2 \quad (1-2)$$

其中 $\Delta E$ 是電子能階差(當 $n=1$ 時，在這邊可視為能階差)，其中 $L$ 為奈米材料的粒徑大小。由上面式 1-2 可知，當 $L$ 變小， $\Delta E$ 應該會增加，所以當奈米材料的粒徑變小，能階會增加，發光波段就會跟著變小，發生藍移現象，這此理論也可用來解釋量子侷限效應。

根據圖 1-2[2]，一般塊材是三維的材料，擁有一個連續的能接，當材料的其中一個維度的尺度開始縮小，接近所謂的波爾半徑時，電子和電洞開始被迫侷限在空間中而出現新的能態，並且自行組裝產生新的穩定態結構，開始會有不連續的能階產生。如果其中一維被侷限住，得到二維結構，像是薄膜材料。如果其中兩維被侷限住，則是一維結構，例如奈米線材料。如果三維接被侷限住，則稱為零維結構，像是量子點(quantum dots)。

由上面可知，量子點具有獨特的發光特性，與一般塊材不一樣。目前常見的量子點材料有CdX、PbX、ZnX等等二六族半導體，其中又以CdSe被研究的最多，最早在 1993 年由Murray[4]等人利用二甲基

鎘(dimethyl cadmium,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ) 合成CdSe，但是此化合物毒性高、成本高而且在室溫下不穩定，容易變成蒸氣狀態。之後鎘常被運用在合成量子點材料的研究[5][6][7]，後來在 2001 年由Peng[8]等人改用毒性低，且較穩定的CdO來取代的二甲基鎘。在上述反應中，主要都是藉由控制時間、反應溫度和包覆劑來調整量子點的形狀和大小。



### 1-3 表面修飾

通常在量測量子點材料的光學性質時，大多分散於溶劑之後再做

量測，但是當量子點分散於溶劑時，溶劑會和量子點表面產生作用，捕捉量子點的電子和電洞，很容易造成缺陷產生，例如空隙缺陷、差排或是堆疊錯誤等情況，如此一來使的量子點的發光強度降低。所以如果要將量子點運用在其他用途，需要經過表面修飾來避免量子點的品質降低。不論是利用有機的表面改質方式或是無機的方式修飾皆會對材料有極大的影響，這些都很值得研究與討論，可以擴展材料的應用面與價值。

近年來，奈米微粒的修飾已自成一個研究領域，透過奈米修飾可以達到幾個目的：增加奈米材料的分散情況、提高奈米材料表面的活性能力、使奈米材料表面有新的物理和化學性質、改善奈米材料和其他物質的相容性[9]。



### 1-3.1 表面化學修飾

當奈米材料的表面和界面活性劑進行化學反應，改變奈米材料的比表面積、表面鍵結狀態和配位情形，如此能改變表面狀態和性質則稱為化學表面修飾。此種表面化學修飾方法有三種：

偶聯劑法，如果想要把無機奈米材料和有機物進行結合時，因為兩者通常不互溶，所以需要一個中間的分子，一端具有矽氧烷基 (SiOR)，一端有機不飽和鍵、硫醇、胺基或磷基存在的分子，如此一

來可連接無機和有機物。

酯化反應法，此法常用於將表面原本的親水特性(-OH)變成親油性(-R)。

表面接枝改性法，透過化學反應把高分子鍵結到無機奈米材料表面，此法可以利用無機物的表面自由基捕捉單體，同時進行聚合反應，或是直接利用原本表面的官能基，進行縮合反應而連接起來。[9]

通常我們會在合成量子點時運用特殊或合適的界面活性劑(包覆劑)加入反應，這些界面活性劑用來保護材料，同時會影響奈米材料的成核大小、反應速率、發光波段[10]和表面的親疏水性。主要的界面活性劑種類會有 amine、phosphine、acid、thiol 等官能基等。當加入的界面活性劑濃度夠高，高於臨界微胞濃度時，會以微胞的形式存在，微胞在化學合成上有很大的影響力，目前常用的如三正辛基氧磷 (tri-octylphosphine oxide, TOPO)，常被拿來運用在量子點的合成 [4][11]，界面活性劑主要是以共價鍵或是離子鍵的方式吸附著目標物後，可減緩粒子成長的速率和聚集的程度，但是這種包覆方式還是沒辦法對材料進行完整的包覆，還是有可能有缺陷產生，所以需要利用無機的方式來修飾。

### 1-3.2 無機修飾

透過凡德瓦爾力將修飾物吸附到奈米材料表面，或是利用表面沉積法，將希望吸附上去的材料，經過調控pH值、溫度和催化劑種類之後，使之沉澱或附著在奈米材料表面。目前常見的研究有將TiO<sub>2</sub>奈米材料吸附到其他材料上面，來提升原本材料的光催化效率。

核殼結構(core-shell)也是一種無機的修飾方法，會在原本材料外圍成長一層外殼，因為核心表面的未配對電子可以和外殼接觸，核心材料表面的不穩定區域得以安定。而核殼結構通常分兩種情形，type I 和 type II 結構。



所謂的type I結構，如圖 1-3 所示，是殼層傳導帶之能量位置高於核心之傳導帶位置，然而外殼之價帶能量位置低於核心之價帶位置，如此的能階位置可以將電子和電洞對侷限在核心裡面，增加電子與電洞的複合機會，有效提升整體的發光效率，此類型稱為type I結構。

對於type I結構來說，PL的發光波段是不會受到外殼結構的厚度而有所改變，主要的影響來自於核心材料的能階，外核材料的厚度對於光激發光(photoluminescence, PL)只會有些微的影響。例如合成

Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnS的材料可以看到，外殼ZnS的厚度對整體發光效率提升，但對發光波段並沒有太大影響[12]。相對於上述的type I結構，另

一種結構是外殼價帶和傳導帶的能階位置均高於或低於核心的價帶和傳導帶能階位置，這樣的情況會造成載子分離的狀況[13][14]，由圖 1-4 可知[15]，原本在核心的電子往能量低的地方移動，所以會集中在外殼結構上，但是對於電洞來說，在核心的能階位置比較穩定，如此一來會使電子電洞對的分離，而這種分離的情形會造成帶間發光 (inter-band emission) 的發生，進而改變材料的發光波段。例如文獻得知在合成 ZnTe/ZnSe 的量子點時[16]可以知道，當外殼材料的厚度改變，影響能階位置，進而對整體 PL 發光波段會有很大的影響。

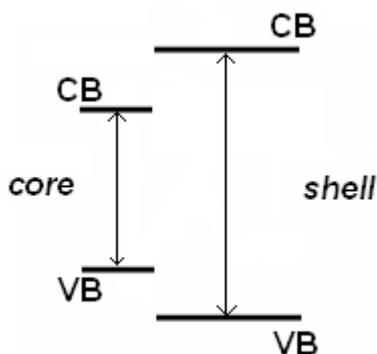


圖 1-3 type I 結構示意圖。

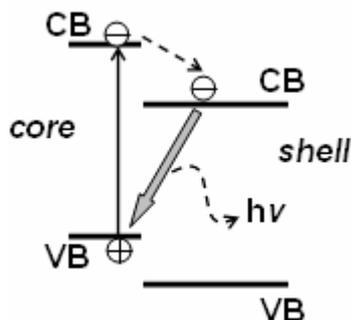


圖 1-4 type II 核殼結構的能階關係與電子電洞對分離圖。[15]

#### 1-4 熱注射合成法(hot-injection synthetic method)

熱注射合成法是在高溫的情況下，將反應物注射到有包覆劑或穩定劑的系統內，經由調控反應時間、反應物和包覆劑的濃度，即可獲粒徑大小和外貌形狀均勻的奈米晶體結構。熱注射合成系統如圖

1-5，以H. Yang的合成 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 量子點為例[11]，在高溫下先將CdO和ZnO前驅物和油酸形成較為穩定的錯合物之後，加入裝有TOPO包覆劑的容器之後，將另一種反應物溶液TOP-Se注入到前述的三頸瓶內，在高溫下，奈米晶體 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 能快速成核，同時因為有包覆劑的保護和調控，便可以得到結晶性高而且形貌大小均勻的 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 奈米晶體結構，控制反應時間的長短，可以獲得發光波段不同的量子點。當我們選取不同種類的包覆劑和調控適當濃度，可得到不同的奈米晶體結構，並且加以運用。

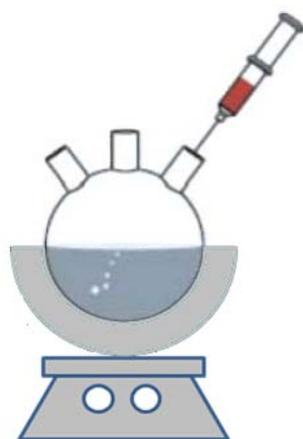


圖 1-5 熱注射合成系統。

## 1-5 量子點在 LED 的運用

目前白光發光二極體(light emitting diode, LED)元件擁有的壽命長和低耗電等環保特性，但是缺點是演色性(color rendering index, CRI)不足，所謂的演色性是指物體在光源下和在太陽光下比較，感受的真實度，所以演色性越高，色彩越逼真，較符合人體眼睛的感覺，簡單來說就是光源呈現顏色的逼真程度，所以一般來說演色性越高越好。

目前白光 LED 的主流是利用藍色 LED 光激發黃色螢光粉混成白光，或是利用 UV 燈源激發紅、綠、藍螢光粉，這樣會造成演色性不足或是需要複雜的迴路設計使封裝元件上的困難。

當我們調整元件的適當結構與層和層之間的排列，在發光層前後加入電子和電洞的阻擋層，可侷限電子和電洞在特定的層複合，增加電子電洞對複合的機會，可以提升發光效率，之後再加入一個電壓，驅使電子和電洞複合在特定的材料層，如此一來可以發出特定波段的光。由 Y. A. Wang 等人所做的量子點 LED 發光元件，如圖 1-6 所示[17]，利用 (poly(N,N'-bis 4-butylphenyl)-N,N'-bis phenylbenzidine), poly-TPD) 當做電子傳導層阻擋層，控制加入的量子點粒徑大小，可得到發光效率高的量子點 LED 元件。

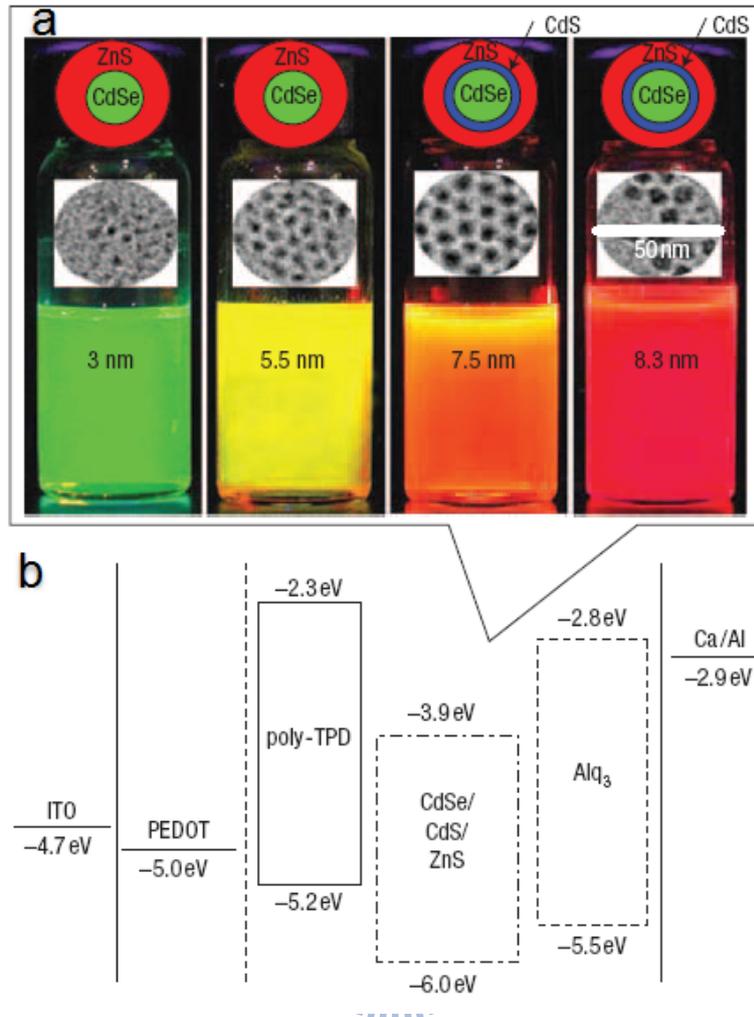


圖 1-6 (a)為實驗自備的量子點，隨著大小不同而有不同的發光顏色。  
 (b)將量子點塗佈在元件中間，利用許多特定能階的高分子材料，將電子電洞控制在量子點層複合，如此便可使元件發出特定波長的光。[17]

參考 E. Jang 的研究[18]，利用核殼結構的方式合成大小均勻且發光強度高的紅光和綠光量子點。並且將量子點做成 LED 之後和螢光粉 LED 的發光圖譜做比較，由圖 1-7 可知，量子點 LED 的半高寬(full width half maximum, FWHM)小於螢光粉 LED，量子點 LED 的色彩比

螢光粉 LED 的色彩純度高，發出的光較為接近真實的顏色。而且由光三角形可以看出，量子點 LED 可以涵蓋較大範圍的圖譜。

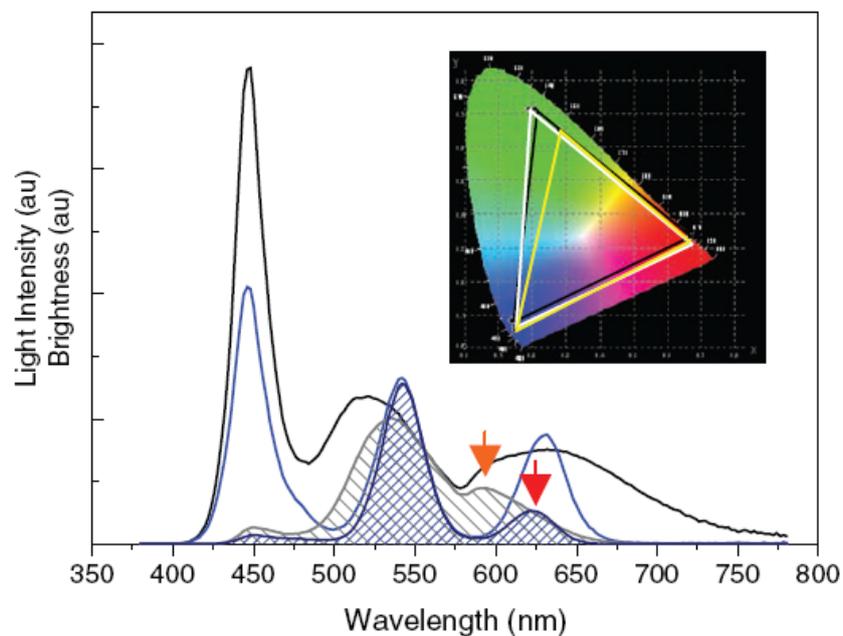


圖 1-7 光的強度(實線)和亮度(斜線區域)的比較圖，其中藍色是量子點 LED，灰色是螢光粉 LED。右上角是光三角形，其中白色是量子點 LED 可涵蓋的範圍，黃色是螢光粉 LED 的範圍。[18]

## 1-6 合金量子點材料與文獻回顧

合金材料就是利用至少兩種分子合成的材料，在合金材料中，可以利用兩種不同材料的特性截長補短，或是利用兩者的優點想辦法調整適當的比例，利用兩種材料的優點來發揮合金材料的特性。

參考W. Kmoll的研究[19]，利用CdO、ZnO和sulfur，oleic acid和1-octadecane (ODE)等溶劑，利用熱注射合成法得到量子點合金材料，利用ZnS和CdS有不同的能階的特性，如圖1-8(a)，四種成分分別為(a)  $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{S}$  (b)  $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$  (c)  $\text{Cd}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{S}$  and (d)  $\text{Cd}_{0.47}\text{Zn}_{0.53}\text{S}$ ，實驗果可以看到，隨著成分比例的不同，發光的波段明顯位移。之後挑(c)的成分比例來進行反應時間的調控，利用Zn和Cd對S反應速率的不同，一開始由CdS先生成，之後ZnS開始大量生成並且慢慢擴散進去，隨著反應時間越長，量子點結構的成長趨於完整，發光的強度也逐漸增強。

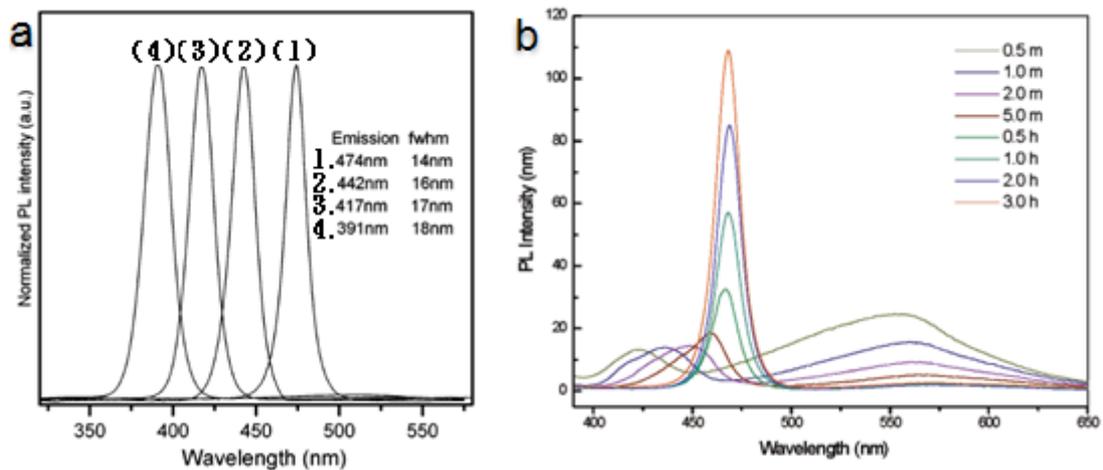


圖 1-8 (a)改變前驅物的成分比例，合成出不同發光波段的量子點結構。(b)改變反應時間，得到不同 PL 發光圖譜的量子點。[19]

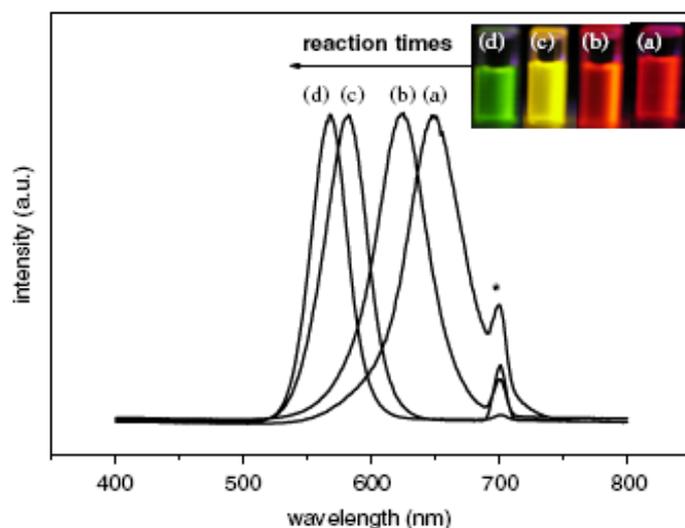


圖 1-9 隨著反應時間從 2 分鐘、10 分鐘、20 分鐘和 30 分鐘，可以觀察到不同發光現象的量子點。[11]

接著，由 H. Yang 的研究[11]，先將 ZnO 和 CdO 與 oleic acid 形成錯合物，利用包覆劑 TOPO 對量子點進行保護和粒徑大小控制，如

圖 1-9 我們可以知道，一樣利用 ZnSe 和 CdSe 的能階不同與 Se 對 Zn 和 Cd 的反應速率不同的特性，在同一個實驗系統中，隨著反應時間的不同，可以得到亮度高，發光範圍廣的量子點結構，影響發光波段改變的主要原因有兩個，第一是隨著反應時間的增加，量子點逐漸成長，粒徑逐漸變大，影響發光波段。第二是隨著反應時間增加，ZnSe 的比例逐漸成長，因為 ZnSe 的能階大於 CdSe 的能階，所以合金量子點的能階逐漸增加，造成藍位移現象，才會觀察到隨著反應時間的增長，量子點有逐漸藍移的情形。

根據 Alivisatos 等人的研究[20]，利用熱注射合成的方式，將 PbO 經由 oleic acid、diphenylphosphine (DPP)、ODE 和 1,3-benzenedithiol (BDT) 的包覆劑保護下和 TOP-Se 和 bis(trimethylsilyl) sulfide ( $\text{TMS}_2\text{S}$ ) 進行反應，得到 PbSSe 的合金材料，由圖 1-10 我們可以知道經過適當的比例調控，可以得到不同發光波段的量子點結構，如此一來可以在遠紅外光區有不錯的應用面。

根據 Cao 等人的研究[21]，由圖 1-11(a) 可以知道，除了調控量子點的成份之外，調整包覆劑濃度也可以使量子點的發光強度有很大的改變，當包覆劑 N-acetyl-L-cysteine (NAC) 的濃度較高，因為可以將量子點在成長時緊密包覆，限制量子點的成長，所以得到粒徑較小的量子點結構，根據量子侷限效應，粒徑小會發生藍移現象。所以可以看到

圖中的情況，包覆劑NAC的濃度越高，量子點越往藍色波段移動。圖 1-11(b)可以看到，當pH值提升時，量子點發生紅移的現象，此原因主要是因為包覆劑NAC受到影響。包覆劑NAC有thiol的官能基，當pH值提高時，thiol會開始優先和金屬離子反應，和奈米材料的鍵結能力會減弱，還有就是當pH值提升，也會加速thiol的水解速度，因此當pH改變時會影響到包覆劑NAC的影響力，進而影響量子點的成長。

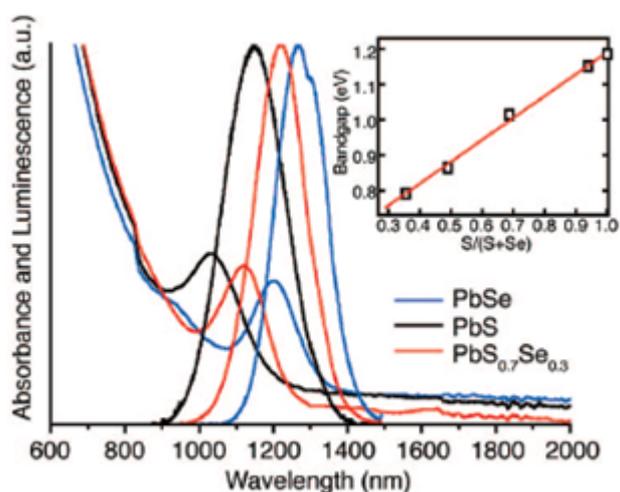


圖 1-10 隨著成分比例不同，PL 發光和 UV 吸收圖譜會隨之改變。[20]

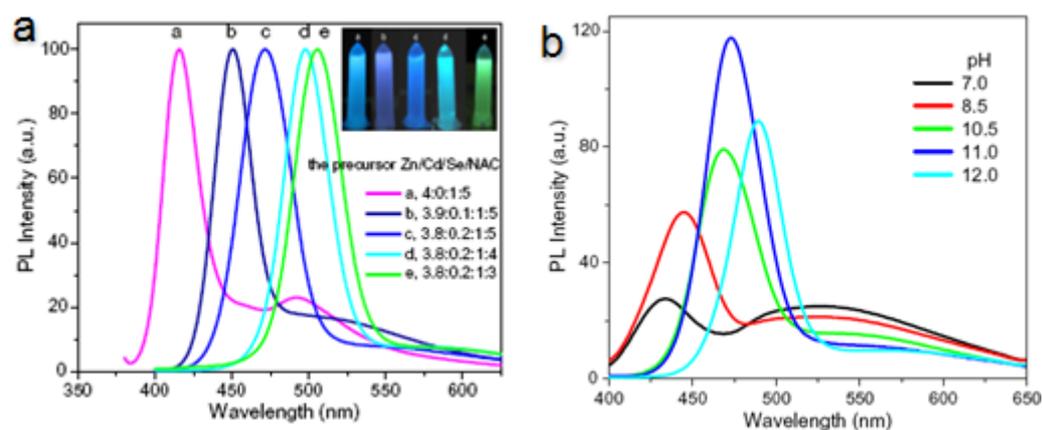


圖 1-11 (a)當改變反應的成分和包覆劑NAC的濃度時，會影響量子點的成長與PL發光圖譜。(b)在 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/Se/NAC$  莫耳比為 3.8/0.2/1/5

的情形下，pH值的改變會影響量子點的PL發光圖譜。[21]

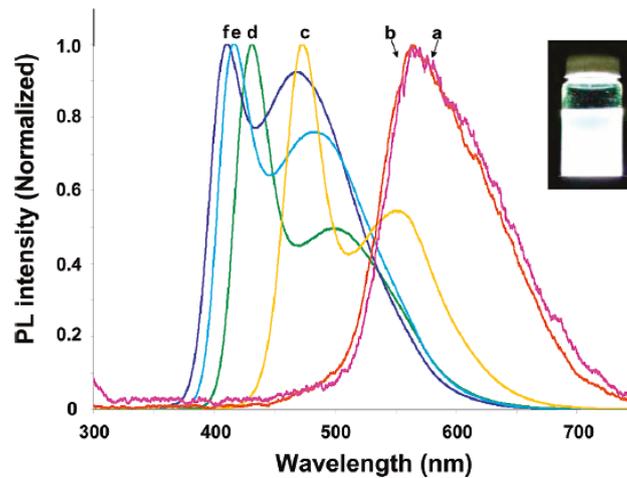


圖 1-12 在不同成分比例的 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 材料中，所測量的PL圖譜，其中Zn的比例為(a) 0、(b) 0.02、(c) 0.3、(d) 0.93、(e) 0.97、(f) 1，右上角的圖是由(d)樣品經由紫外光激發所發出的白光。[22]

從Tseng等人的研究得知[22]，經由 $Cd(ClO_4)$ 和 $Zn(ClO_4)$ 和 $NaHSe$ 反應得到的 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 量子點，如果經由包覆劑3-mercaptopropionic acid (MPA)的控制，會造成量子點產生表面缺陷，引發缺陷發光，所以在PL發光圖譜我們可以看到有兩種不同的波峰，其中藍色波段的是 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 量子點所發的光，而在500nm附近則是表面缺陷引起的缺陷光，經過適當的比例調控，可以只用一種材料就得到白光。

上面幾篇文獻可以知道，當改變合金材料的前驅物成分、控制反應時間長短、改變包覆劑的種類和濃度、pH值的濃度和特殊包覆劑的加入，皆可以成功合成出不同發光波段的量子點材料，甚至可以經

由一步驟的方式合成出白光，由此可以知道合金材料可應用在可見光區、遠紅外光區和白光 LED 的合成，合金材料有如此廣泛的應用，有繼續研究的潛力。



## 第二章 實驗內容

### 2-1 實驗藥品簡介

#### 2-1.1 氧化鎘 (cadmium oxide, CdO)

分子量：128.41，棕色粉末。因為鎘為重金屬離子，實驗過程必須做好完全維護。此藥品為鎘的前驅物，主要用於合成量子點的主要原料之一。

#### 2-1.2 乙酰丙酮鋅 (zinc acetylacetonate, ZnAcAc)

分子量：263.61，白色粉末。此藥品為鋅的前驅物，主要用於合成量子點的主要原料之一。



#### 2-1.3 硒 (selenium, Se)

分子量：78.96，黑色粉末。在工作場所如果暴露到高濃度的硒，有可能會引起頭昏眼花和疲倦的症狀。主要用於合成量子點的主要原料之一。

#### 2-1.4 三正辛基磷(trioctylphosphine, TOP)

分子量：370.64，透明溶液。容易與空氣氧化變成固體，主要用於溶解硒粉。

#### 2-1.5 十八烯(octadecene, ODE)

分子量：252.48，透明溶液。主要用來當溶劑。

### 2-1.6 油酸(oleic acid, OA)

分子量：282.46，淡黃色溶液，主要用於溶解鋅和鎘的前驅物。

油酸可能會增加罹患癌症的機率，也可能造成血壓的降低。

### 2-1.7 油胺(oleylamine)

分子量：267.5，透明無色溶液，熔點接近室溫，所以使用前須要加熱，讓溶液成透明無懸浮物，方可使用。此溶液會造成皮膚嚴重灼傷。

### 2-1.8 甲苯(toluene)

分子量：92.14，無色透明溶液，主要用於存放量子點，當作溶劑。甲苯會造成中樞神經系統、呼吸系統、心臟和血液系統損傷，可能出現頭暈、噁心、嘔吐、胸悶等症狀。

### 2-1.9 酒精(ethanol)

分子量：46.07，透明無色溶液，在實驗中，主要用於離心時的析出量子點的溶劑，屬於易燃溶劑。

### 2-1.10 己烷(hexane)

分子量：86.18，透明無色溶液，在實驗中，主要用於離心時的溶解量子點表面有機物的溶劑，長期接觸可能會出現頭痛，四肢無力等症狀。

### 2-1.11 苯甲胺(benzyl amine)

分子量：107.15，無色透明液體，在實驗中，主要用於取代實驗合成量子點表面的官能基，利於之後的蝕刻實驗。

### 2-1.12 過氧化苯(benzoyl peroxide)

分子量：242.23，白色固體，在實驗中，主要用於蝕刻量子點。此化合物具可燃性，需小心存放。

### 2-1.13 3-己基噻吩(3-hexylthiophene, P3HT)

高分子化合物，常用於有機薄膜或是太陽能電池，在實驗中，主要用於保護量子點。

### 2-1.14 氯苯(chlorobezene)



分子量：112.56，無色溶液，在實驗中，主要用於使量子點和 P3HT 均勻混合的溶劑，對中樞神經有麻痺的效果，可能會破壞身體器官，屬於管制類型的藥品之一。

### 2-1.15 銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)

ITO玻璃是一個導電性佳的固體化合物，由 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 混合而成。

### 2-1.16 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)

高分子化合物，在實驗中扮演電洞傳導層，常用於太陽能電池。

## 2-2 熱注射合成系統

本研究主要是利用熱注射反應來合成量子點，此系統如圖 2-1 所示，包含磁石攪拌器、加熱包、三頸瓶、真空系統和針筒，其中三頸瓶的三個孔，一個用於連接加熱包的熱電偶控制溫度，一個連階真空系統來除氧除水和通入氬氣，一個用橡皮製的血清塞塞住，方便使用針筒，將反應前驅物注射進去和樣品的取樣。

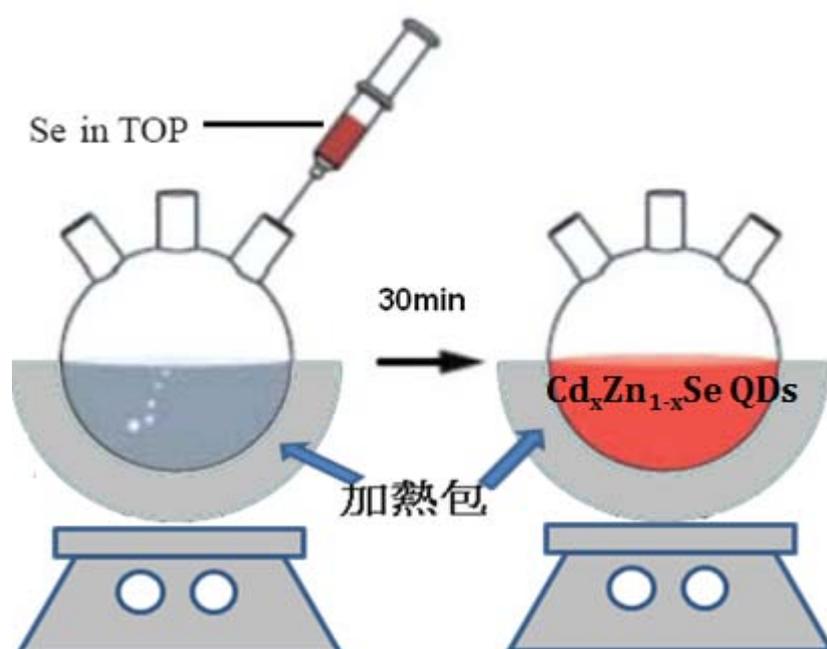


圖 2-1 熱注射合成系統

## 2-3 分析儀器：

### 2-3.1 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope，TEM)

功能簡介：穿透式電子顯微鏡的構造原理是鎢絲加熱到一定溫度後，使電子跑出來，加上電壓後，電子束往正極前進，經過很多的電磁場，使電子聚焦及放大，最後成像在螢幕上。此儀器可用來鑑定物質的型態大小、內部細微結構、電子繞射和樣品元素分析。

樣品製備：將欲觀測的量子點樣品分散於適當的溶液中，用滴管吸取適當的量，滴在鍍有多孔性碳膜的銅網上，然後將之放入烘箱烘乾，並放入儀器的樣品槽中分析試片。



### 2-3.2 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope，SEM)

功能簡介：電子源發射出電子束後，在真空電子槍下，經由掃描線圈，使電子束於試片室內對試片表面進行掃描，當電子束作用於試片表面時會激發出二次電子的訊號，由試片室內之偵測器，偵測訊號後經由數位放大在螢幕上顯像。此儀器加速電壓為 15kV，可用來研究樣品表面形貌的儀器和 energy-dispersive X-ray (EDX)元素分析。

### 2-3.3 紫外光-可見光吸收光譜儀(UV-visible absorption spectroscope)

功能簡介：量測樣品對紫外光-可見光的吸收，用以測量樣品在

300 到 800 nm 之間的光吸收圖譜。可用來觀察樣品的能階狀況。

樣品製備：將欲觀測的量子點樣品分散於甲苯溶劑中，再將溶液用滴管吸取適量放置儀器的樣品槽中量測吸收的圖譜。

#### 2-3.4 螢光光譜儀(photoluminescence spectroscopy)

功能簡介：光激螢光分析可快速分析材料中之能階結構和載子躍遷行為，是一個快速又無破壞性的分析技術。藉由分析光譜可以得知材料的能隙大小和發光波段，或是載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息，同時可以藉由光激發螢光結果來作為材料結構、成分與品質的判斷依據。



#### 2-3.5 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)

功能簡介：利用 X-ray 的光源( $\text{Cu K}\alpha$ )，藉由繞射的方式對樣品做定性、定量和晶體結構的分析。

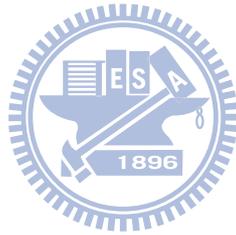
#### 2-3.6 三用電表 (multimeter)

功能簡介：可用來量測電流，電壓與電阻的儀器，在實驗中主要是用來判別 ITO 玻璃的正面。

#### 2-3.7 積分球 (integrating sphere)

功能簡介：在積分球內部塗上白色反射層，使球內每一點光線在

內部每一點都能均勻反射。經由光纖輸出到分光儀後與已知光譜做比較，即可得到光譜與光通量。實驗上是用來判斷元件的電致發光 (electroluminescence, EL) 圖譜與強度。



## 2-4 研究動機與目的

奈米晶體的尺寸控制，一直是奈米材料合成研究中最被廣為投入的方向，因為可運用在許多領域，如光電、太陽能 and 生醫等領域。量子點材料因為具有獨特的發光特性，近年也被大家廣為研究中，在反應的過程中，當反應時間越久，奈米材料會逐漸成長而變大。因為量子侷限效應的關係，當奈米材料尺寸越來越小，其吸收與發光的光譜區域會有藍移的現象；相反的尺寸變大則會發生紅移現象。所以奈米材料的尺寸經過適當的調整，可以改變其發光的特性。

LED是現在熱門的產業之一，白光LED具有壽命長、低耗電和環保的特性，目前主要是利用螢光粉來混成白光LED，但是色彩飽和度並不高，作為光源時顯的不是很自然。如果能利用量子點製作成LED，比起傳統的LED，量子點LED有許多優點：1.不需要混合螢光粉，封裝較為簡單；2.可提高發光效率和演色性，增加色彩的飽和度，人眼的接受度更高[23]。

三元合金材料 $Cd_xZn_{1-x}Se$ ，擁有獨特的發光特性，由圖2-2可以知道因為ZnSe的能階為2.58 eV，PL發光波段理論上是460 nm的藍光波段，CdSe的能階為1.74eV，PL發光波段理論上是714nm紅光波段[24]，如果我們能經由適當調控ZnSe和CdSe的比例，理論上能得到涵

蓋所有可見光區的量子點材料。如果能用單一種材料合成，經由調控極少的參數，就可獲得如圖2-3所示的可見光全波段的量子點材料，這樣可以使白光量子點LED經由一個簡單的製程來獲得。

本實驗乃以熱注射合成法來製備 $Cd_xZn_{1-x}Se$  奈米晶粒，藉由控制反應時間、溫度和包覆劑的量來控制量子點的穩定度、大小和發光特性，選用熱注射合成法的優點為：產物之粒徑大小可簡單經由注入前趨物的比例與包覆劑的量來調控，且其粒徑分佈十分均勻，不需要再進行額外的手續來篩選尺寸，合成出來的量子點擁有不錯的量子效率。

很多文獻在合成量子點後，會在原本的量子點外再成長一層外殼，將電子電洞對侷限在核心理面，用以提升量子效率。這樣的過程，往往經過第二次，甚至第三次合成的方式來得到量子點，相當費時耗力，而且還有可能失敗。本實驗的特色係利用Se對於Cd和Zn的反應速率不同的特性，只需要經由一步驟反應合成出量子點材料，得到核殼結構的量子點，如此一來，有核殼結構高量子效率的優點，流程也相對比較簡單。

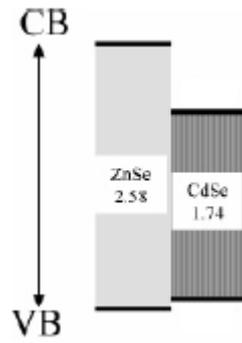


圖 2-2 ZnSe 和 CdSe 的能階關係圖。[25]

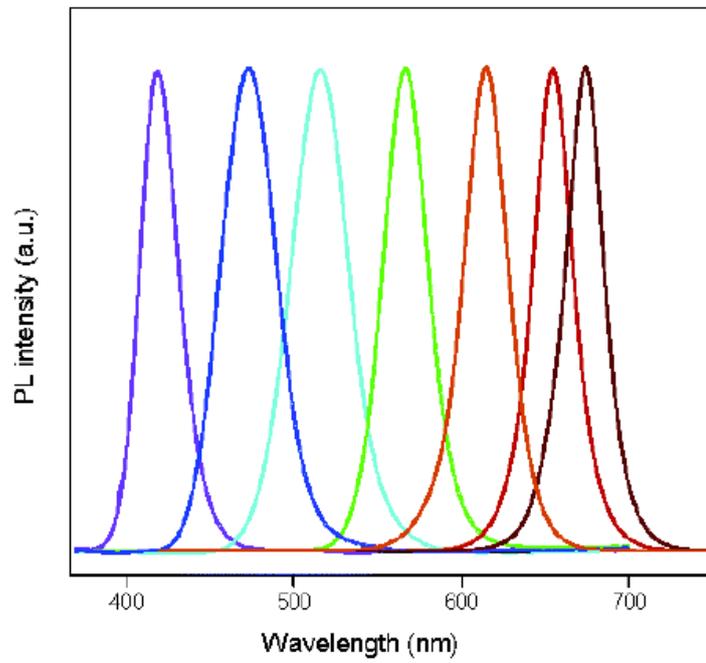
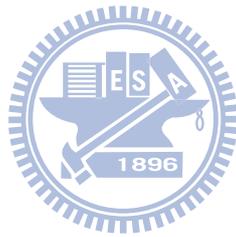


圖 2-3 理論上合金材料 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 可合成出全域可見光波段的PL圖譜。[25]

## 2-5 核殼結構量子點 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 合成之實驗步驟

1. 取 158.0 mg (2.0 mmol) Se 放入三頸圓底瓶內，在除水與抽真空後加入 2.0 mL TOP，加熱到 280 °C 讓 Se 完全溶解，並加入 Ar 保持無氧狀態(溶液A)。
2. 取 263.6 mg (0.9 mmol) ZnAcAc 和 12.8 mg (0.1 mmol) CdO(莫耳比  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cd}^{2+} = 0.9 : 0.1$ ) 放入三頸圓底瓶內，並加入 5.0 mL OA，與金屬離子形成錯合物，接著加入總合為 10 mL 的 ODE 與 Oleylamine 溶液之後，加熱到 100 °C，恆溫除水與抽真空 30 分鐘之後，加入 Ar 並且升溫到 310 °C (溶液B)。
3. 利用針筒取 1.5 mL A 溶液(TOP-Se) 迅速注入 B 溶液中，讓  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  成長 30 分鐘，再將樣品取出後迅速利用冰水冷卻。
4. 利用儀器做分析(PL emission、UV-visible absorption)，來得知量子點的光激發光圖譜、吸收圖譜和能階特性。
5. 取出少量的量子點溶液，加入比例為 1 : 3 的己烷與酒精離心 5 分鐘，移除量子點表面的包覆劑和雜物並重複兩次，將離心管內部液體抽乾後，加入甲苯來溶解並保存附著於離心管壁量子點。
6. 取微量的樣品，放入適當的載台，拿去做儀器分析(XRD、SEM、TEM)，用以得知量子點的大小、形貌、成分組成和晶格形狀。

7. 重複上述實驗步驟，調整步驟 2 中，鋅和鎘前驅物的莫耳比( $Zn^{2+}$  :  $Cd^{2+} = 0.8 : 0.2$  和  $0.7 : 0.3$ )，其餘步驟皆相同，得到的樣品溶液利用相同的儀器做分析。



## 第三章 實驗結果與討論

### 3-1 核殼結構 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 量子點的合成與討論

本實驗在液相中，當反應時間不同，可自備出不同粒徑大小的量子點，吸收與發光波段也會跟著改變，所以在這邊固定反應時間為 30 分鐘，讓量子點能成長到一定的大小。

在此一系列的實驗中有兩個主要的變因，一個是鋅和鎘前趨物的起始莫耳比，此系列控制的比例有三種( $\text{Zn} : \text{Cd} = 9 : 1$ 、 $8 : 2$ 、 $7 : 3$ )。另一個變因是包覆劑 oleylamine 的量，在固定總溶液體積不變的情況下，當逐步增加 oleylamine 的量為 0、1、2、3、4 mL 時，相等劑量的減少 ODE 的量為 10、9、8、7、6 mL，而 OA 的量還是固定 5 mL 不變。

首先固定反應時陽離子的濃度莫耳比( $\text{Zn}^{2+} : \text{Cd}^{2+}$ )為 9 : 1，將取得的樣品拿去做 PL 和 UV 圖譜分析，如圖 3-1(a)、(b) 所示的 PL 和 UV 圖譜，得知量子點的發光波段在 594~525 nm，當 oleylamine 量增加時，發光波段開始藍移。推測藍移的原因有兩種：第一，此量子點是三元合金，如果量子點的鋅和鎘的成分有所改變，則整體的能階也會產生變化，其中 ZnSe 的能階大於 CdSe 的能階，當鋅的比例如果提高，也會造成藍移的現象。第二，當奈米晶體的尺寸接近波爾半徑時，根據量子侷限效應，尺寸變小使的奈米晶體的能階增加，進而造成發光波

段產生藍移現象，所以推測在增加包覆劑的量時，可能造成量子點尺寸變小。

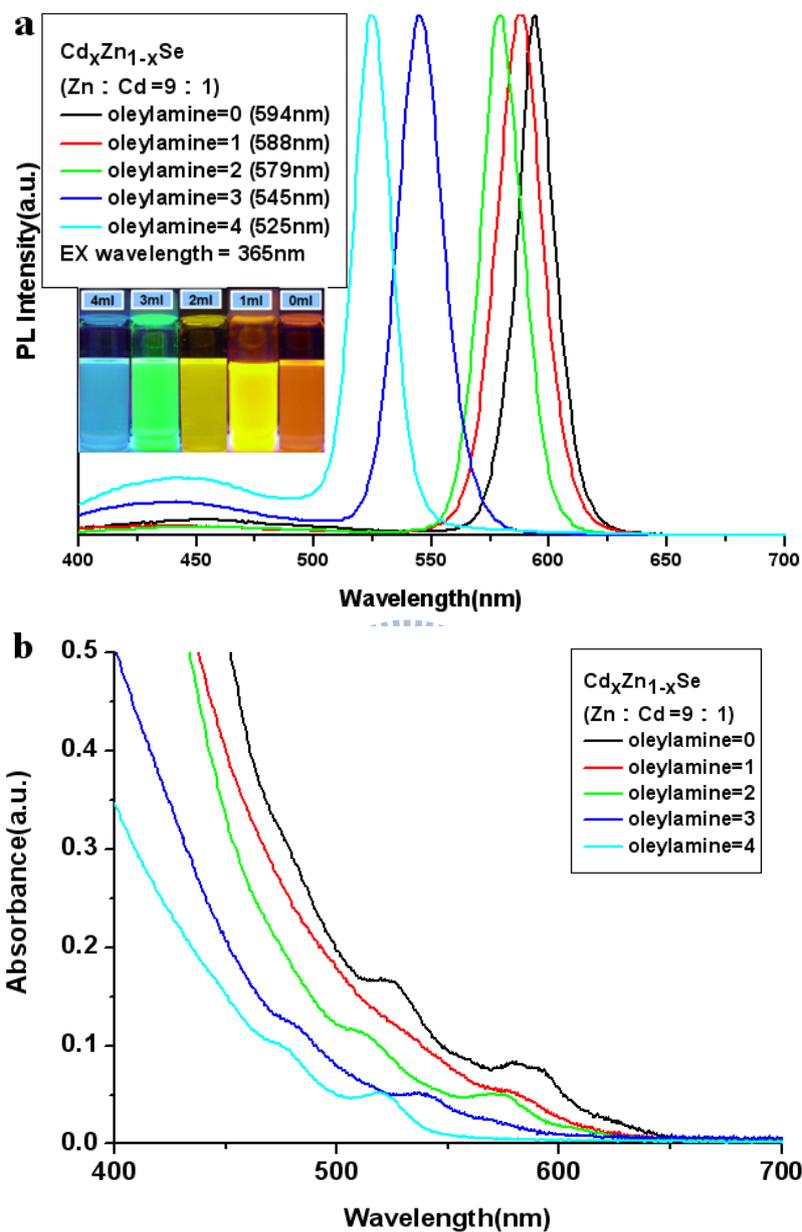


圖 3-1 樣品溶於甲苯溶液後，(a)在 365 nm 激發波長下，改變包覆劑 oleylamine 量的不同，所得到量子點的 PL 發光圖譜。左上角是樣品在 UV 燈光下所發出的顏色。(b)在 340nm 激發波長下所得到的 UV 吸收光譜圖。

這五組樣品，經過 SEM 的 EDX 分析後，可以得到樣品的三種主要元素比，此時利用 UV 圖第一次吸收波峰的切線計算樣品的能階，再利用內插法，回推樣品的成分比，可得到表 3-1。

表 3-1 在陽離子莫耳比 Zn : Cd = 9 : 1，吸收光譜經過換算後得到樣品的成分比，還有經過 SEM 的 EDX 分析後得到的元素比。

9 : 1	oleylamine =0 mL	oleylamine =1 mL	oleylamine =2 mL	oleylamine =3 mL	oleylamine =4 mL
UV-vis onset	646 nm	634 nm	634 nm	567 nm	544 nm
From UV-vis	Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> Se	Cd <sub>0.69</sub> Zn <sub>0.31</sub> Se	Cd <sub>0.69</sub> Zn <sub>0.31</sub> Se	Cd <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.55</sub> Se	Cd <sub>0.36</sub> Zn <sub>0.63</sub> Se
From SEM EDX	Cd <sub>0.19</sub> Zn <sub>0.81</sub> Se	Cd <sub>0.11</sub> Zn <sub>0.89</sub> Se	Cd <sub>0.11</sub> Zn <sub>0.89</sub> Se	Cd <sub>0.17</sub> Zn <sub>0.83</sub> Se	Cd <sub>0.10</sub> Zn <sub>0.90</sub> Se

由表 3-1 發現，EDX 分析的元素比，和 UV-visible 吸收光譜推論出來的差距很大，所以在這邊假設，此樣品極有可能是 type I 的核殼結構，因為在 type I 的核殼結構中，只有核心的成分會影響發光波段。由吸收光譜數據換算顯示核心的鋅成分比例低，其主要的原因是因為對於 Se 來說，與 Zn 和 Cd 的反應速率不一樣，因為 Cd 和 Zn 對 O 的鍵能不同，打斷鍵結時 Zn-O 所需的能量高於 Cd-O[25]，所以造成反應一開始生成 CdSe 的量高於 ZnSe，即使一開始 Zn 的前驅物比

例高於 Cd 的先驅物比例，所以利用 UV-visible 吸收光譜儀分析才會觀察到 Cd 多於 Zn 的現象。但是在本實驗系統中，反應的 Se 是 1.5 mmol，Zn 與 Cd 前驅物是 1.0 mmol，因為 Se 是加入過量的，如此一來 Zn 和 Cd 先驅物應該會反應掉較多，可是依照吸收光譜儀實驗結果發現，還有大量的 Zn 沒有反應，所以在此認為極有可能在外層形成了一層 ZnSe 的外殼結構。因為對於 type I 結構來說，UV 得到的能階資料是由核心結構所影響，外殼是不會有影響的，而 SEM EDX 是觀察整個核殼結構樣品的元素比例，才會造成 UV-visible 吸收和 SEM EDX 數據的差異。

由圖 3-2 的 XRD 分析晶體結構可知，圖中的參考 JCPDS 資料庫中 ZnSe 和 CdSe 值是六方最密結構，五組樣品的主要波峰都在資料庫的純 ZnSe 和 CdSe 中間，代表此系統合成的樣品是六方最密堆積結構，而且是合金材料，當包覆劑的量提升時，波峰往高角度的方向移動，代表 ZnSe 的比例在逐漸提高。

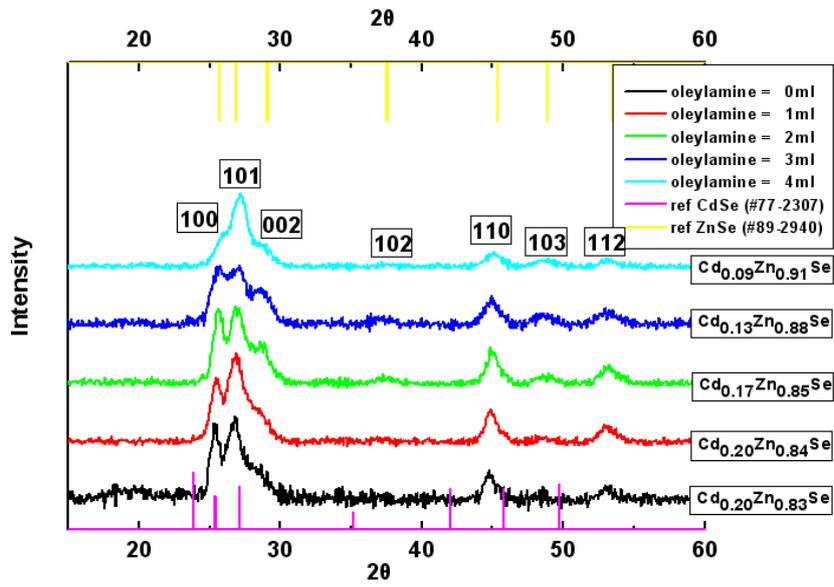
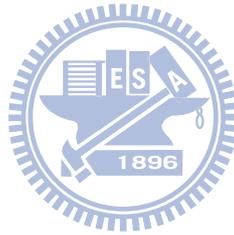


圖 3-2 在莫耳比 Zn : Cd = 9 : 1 的系統中，XRD 的分析圖。上面數字代表晶體結構各個不同的面。右邊是利用內插法，推估的元素成分比。



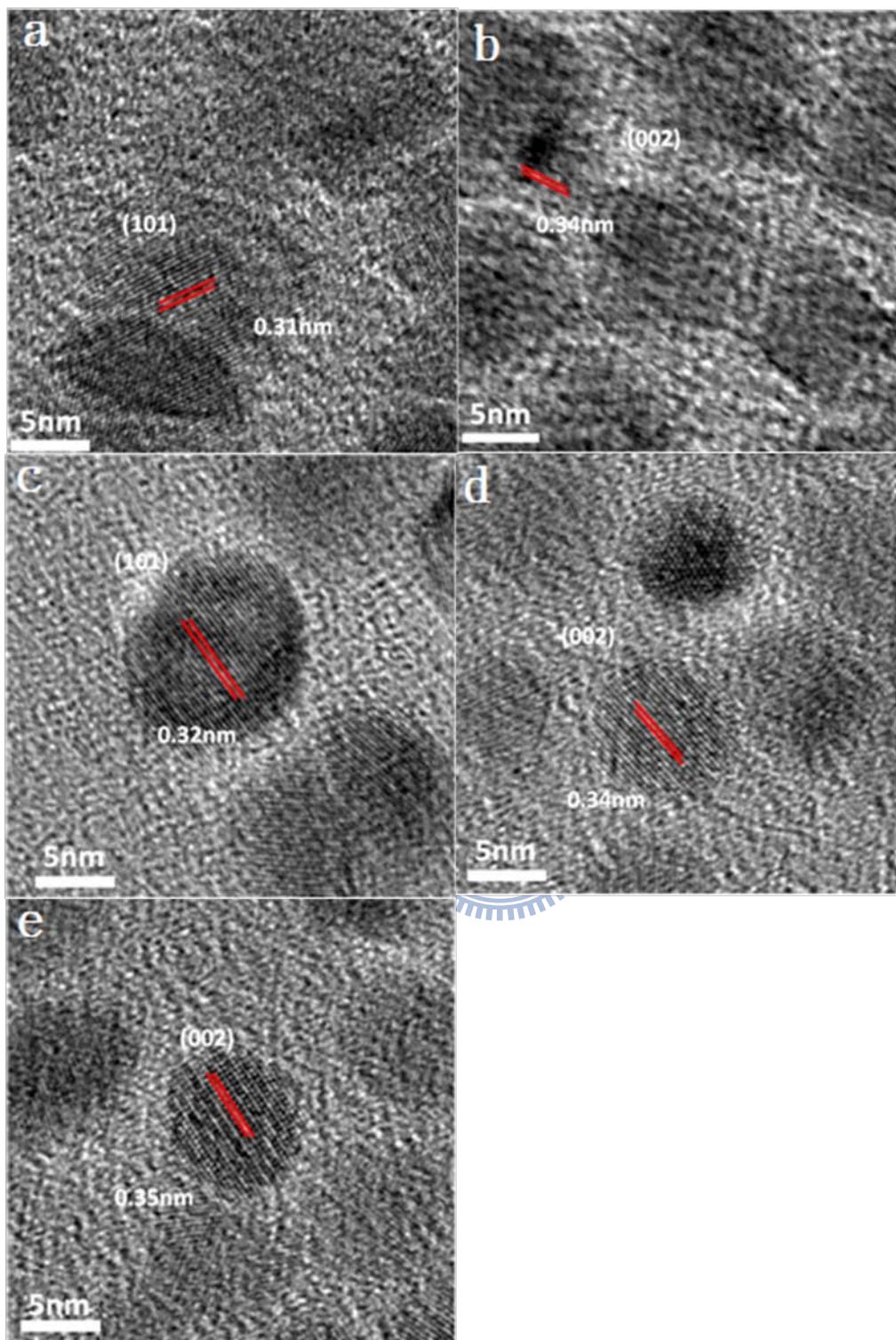


圖 3-3 成分為莫耳比 Zn : Cd = 9 : 1 的 TEM 圖，上面包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中反應時包覆劑 Oleylamine 為(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。

表 3-2 實驗系統莫耳比 Zn : Cd = 9 : 1 中，利用 TEM 的分析資料計算量子點平均的尺寸大小和成分並與 SEM 的比較。

Zn : Cd = 9 : 1	size (nm)	EDX (Zn atomic ratio)	
		TEM	SEM
oleylamine=0 mL	13.90 ±1.17	0.82	0.81
oleylamine=1 mL	12.48 ±0.98	0.83	0.89
oleylamine=2 mL	11.32 ±1.21	0.84	0.89
oleylamine=3 mL	8.38 ±0.63	0.85	0.83
oleylamine=4 mL	7.33 ±0.77	0.87	0.90

接著開始調整陽離子前驅物的莫耳比例(Zn : Cd = 8 : 2 為 7 : 3)，將這兩組的樣品做 PL 發光和 UV-visible 吸收圖譜分析，由圖 3-4(a)、(b)和 3-5(a)、(b)可得知，量子點的發光波段分別為 616~532 nm 和 621~586 nm，和之前的結果類似，發光波段開始藍移。利用 SEM 的 EDX 和 UV-visible 吸收圖譜分析樣品的成分與能階，可得到表 3-3 和表 3-4，和之前結果類似，推論應該也是 type I 的核殼結構。

圖 3-6 和圖 3-7 的 XRD 分析晶體結構可知，和之前的結構一樣是六方最密堆積結構的合金材料，當包覆劑的量提升時，波峰往高角度的方向移動，代表 ZnSe 的成份逐漸增加。

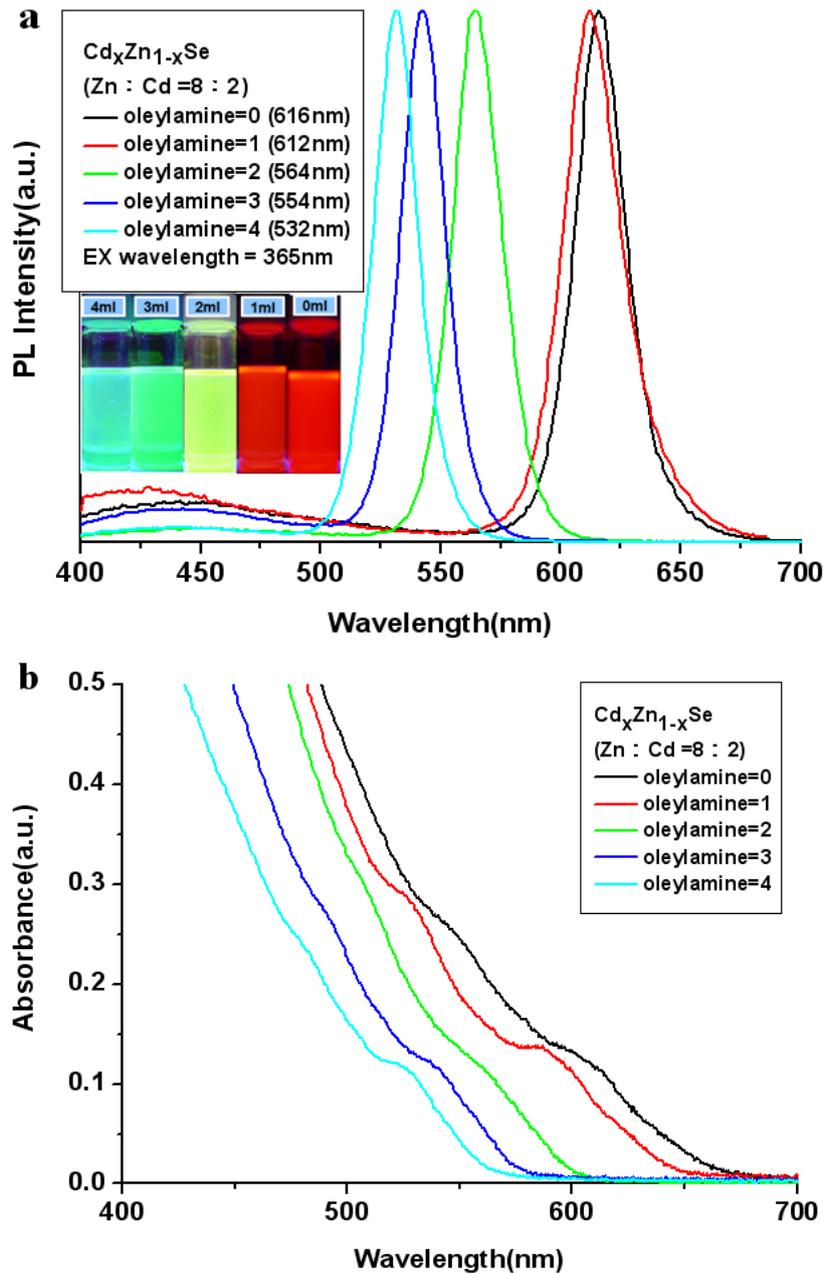


圖 3-4 此系列是莫耳比 Zn : Cd = 8 : 2，樣品溶於甲苯溶液後，(a) 在 365 nm 激發波長下，改變包覆劑 oleylamine 量的不同，所得到量子點的 PL 發光圖譜。左上角是樣品在 UV 燈光下所發出的顏色。(b) 在 340 nm 激發波長下所得到的 UV-visible 吸收光譜圖。

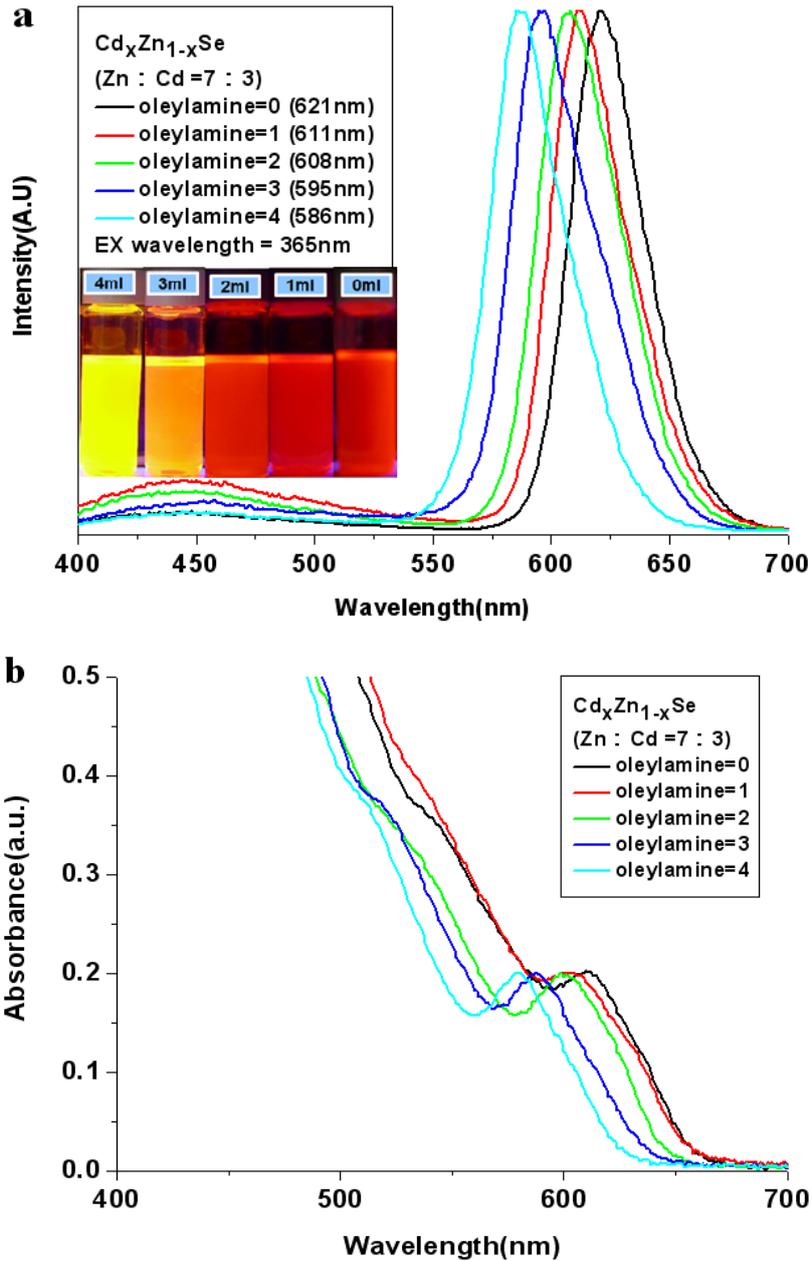


圖 3-5 此系列是莫耳比 Zn : Cd = 7 : 3，樣品溶於甲苯溶液後，(a) 在 365 nm 激發波長下，改變包覆劑 oleylamine 量的不同，所得到量子點的 PL 發光圖譜。左上角是樣品在 UV 燈光下所發出的顏色。(b) 在 340 nm 激發波長下所得到的 UV-visible 吸收光譜圖。

表 3-3 實驗系統莫耳比 Zn : Cd = 8 : 2 中，吸收光譜經過換算後得到樣品的成分比，還有經過 SEM 的 EDX 分析後得到的元素比。

Zn:Cd= 8 : 2	oleylamine =0 mL	oleylamine =1 mL	oleylamine =2 mL	oleylamine =3 mL	oleylamine =4 mL
UV-vis onset	663 nm	644 nm	606 nm	576 nm	564 nm
From UV-vis	Cd <sub>0.79</sub> Zn <sub>0.21</sub> Se	Cd <sub>0.72</sub> Zn <sub>0.28</sub> Se	Cd <sub>0.59</sub> Zn <sub>0.41</sub> Se	Cd <sub>0.48</sub> Zn <sub>0.52</sub> Se	Cd <sub>0.44</sub> Zn <sub>0.56</sub> Se
From SEM EDX	Cd <sub>0.20</sub> Zn <sub>0.80</sub> Se	Cd <sub>0.19</sub> Zn <sub>0.81</sub> Se	Cd <sub>0.19</sub> Zn <sub>0.83</sub> Se	Cd <sub>0.20</sub> Zn <sub>0.80</sub> Se	Cd <sub>0.21</sub> Zn <sub>0.79</sub> Se

表 3-4 實驗系統莫耳比 Zn : Cd = 7 : 3 中，吸收光譜經過換算後得到樣品的成分比，還有經過 SEM 的 EDX 分析後得到的元素比。

Zn:Cd= 7 : 3	oleylamine =0 mL	oleylamine =1 mL	oleylamine =2 mL	oleylamine =3 mL	oleylamine =4 mL
UV-vis onset	661 nm	656 nm	648 nm	639 nm	628 nm
From UV-vis	Cd <sub>0.78</sub> Zn <sub>0.22</sub> Se	Cd <sub>0.77</sub> Zn <sub>0.23</sub> Se	Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> Se	Cd <sub>0.70</sub> Zn <sub>0.30</sub> Se	Cd <sub>0.66</sub> Zn <sub>0.34</sub> Se
From SEM EDX	Cd <sub>0.44</sub> Zn <sub>0.56</sub> Se	Cd <sub>0.42</sub> Zn <sub>0.58</sub> Se	Cd <sub>0.39</sub> Zn <sub>0.61</sub> Se	Cd <sub>0.35</sub> Zn <sub>0.65</sub> Se	Cd <sub>0.31</sub> Zn <sub>0.69</sub> Se

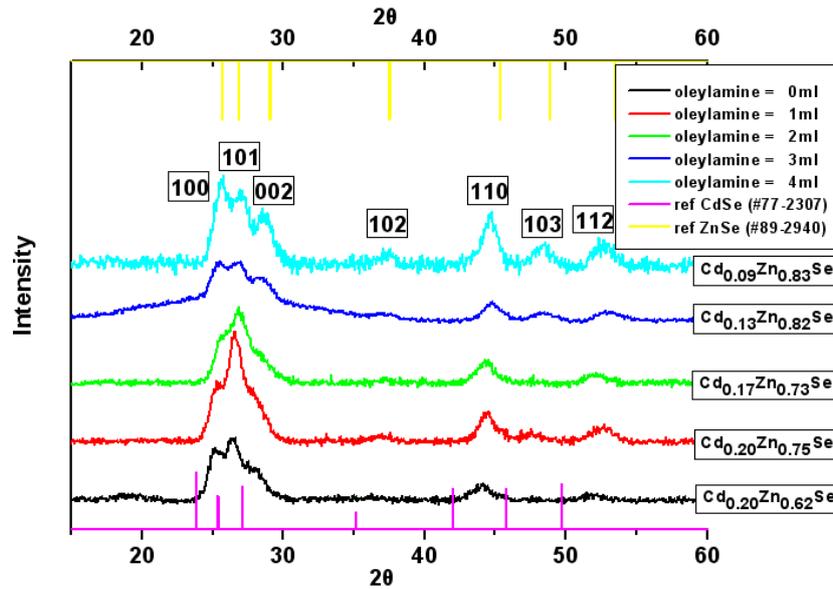


圖 3-6 在莫耳比 Zn : Cd= 8 : 2 的系統中，XRD 的分析圖。上面數字代表晶體結構各個不同的面。右邊是利用內插法，推估的元素成分比。

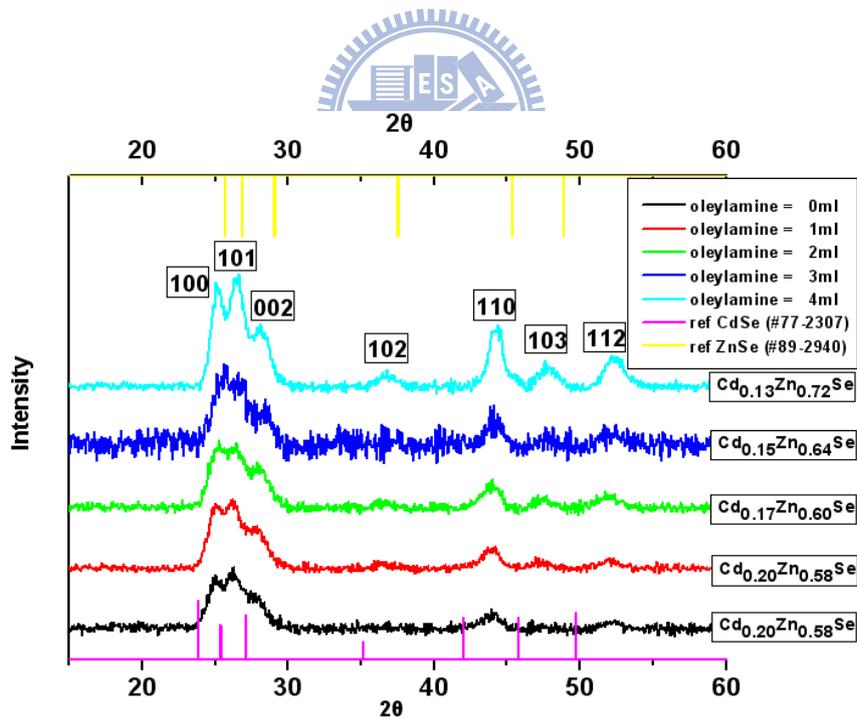


圖 3-7 在莫耳比 Zn : Cd= 7 : 3 的系統中，XRD 的分析圖。上面數字代表晶體結構各個不同的面。右邊是利用內插法，推估的元素成分比。

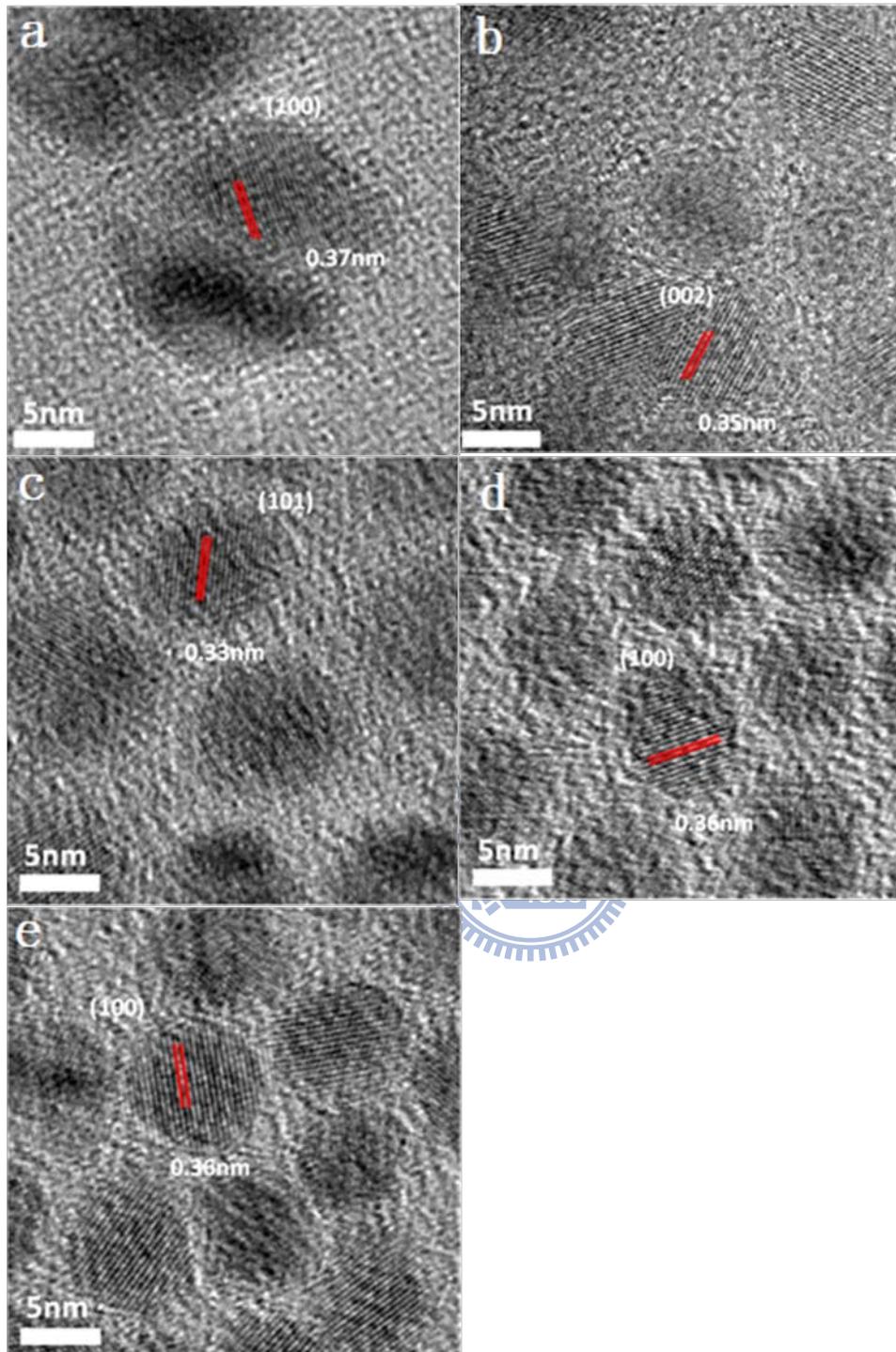


圖 3-8 在前驅物莫耳比為  $Zn : Cd = 8 : 2$  的反應系統下的 TEM 圖，上面包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中包覆劑 oleylamine 為 (a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。

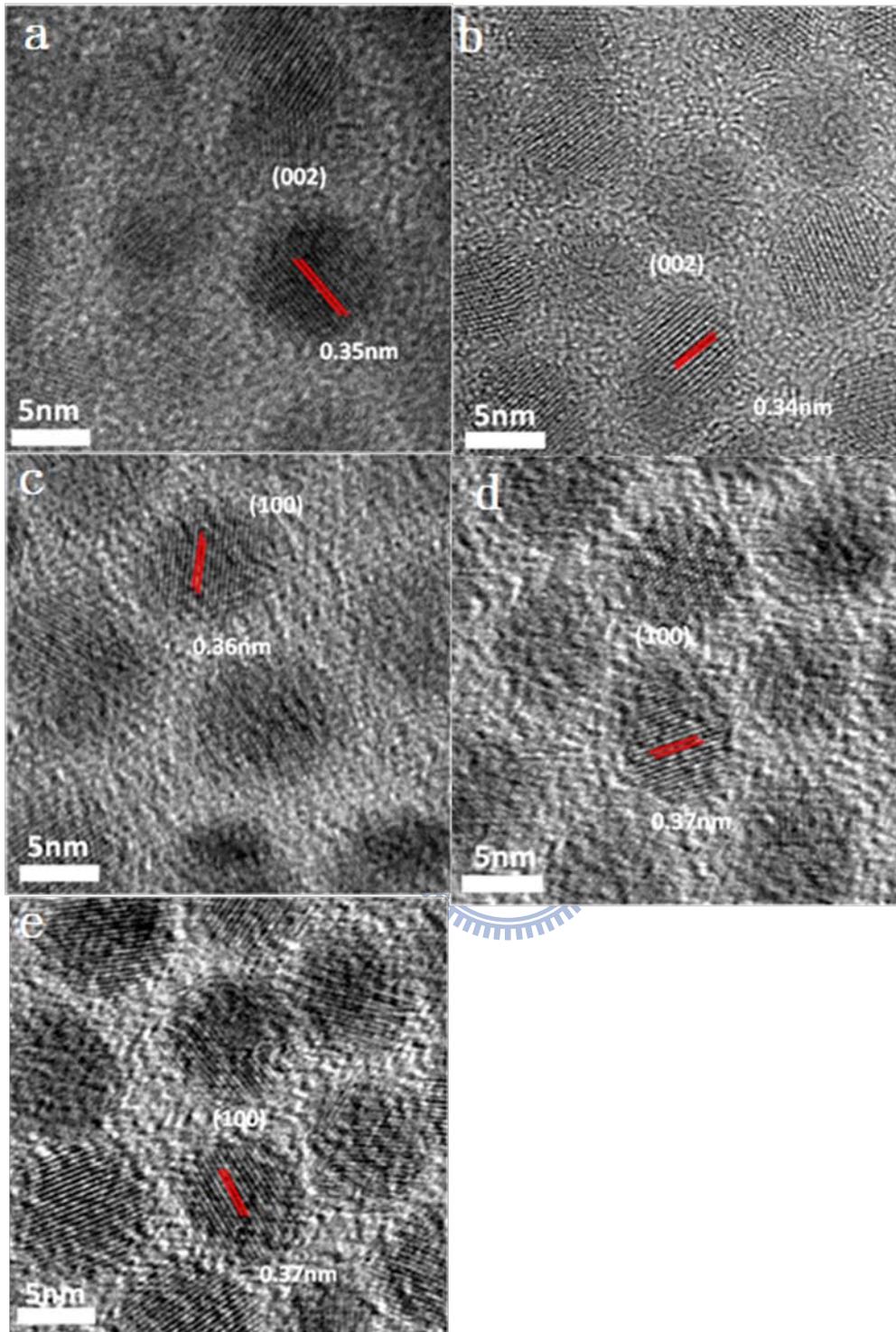


圖 3-9 在前驅物莫耳比為  $Zn : Cd = 7 : 3$  的反應系統下 TEM 圖，上面包含量子點的晶格平面間距與晶格面，其中包覆劑 oleylamine 為(a) 0 mL、(b) 1 mL、(c) 2 mL、(d) 3 mL、(e) 4 mL。

表 3-5 實驗系統莫耳比 Zn : Cd = 8 : 2 中，利用 TEM 計算量子點平均的尺寸大小和成分並與 SEM 的比較。

Zn : Cd = 8 : 2	Size (nm)	EDX (Zn atomic ratio)	
		TEM	SEM
oleylamine=0 mL	14.22 ±1.24	0.57	0.81
oleylamine=1 mL	8.78 ±1.21	0.61	0.81
oleylamine=2 mL	8.70 ±0.75	0.63	0.83
oleylamine=3 mL	7.42 ±0.82	0.67	0.83
oleylamine=4 mL	7.32 ±0.70	0.73	0.90

表 3-6 實驗系統莫耳比 Zn : Cd = 7 : 3 中，利用 TEM 計算量子點平均的尺寸大小和成分並與 SEM 的比較。

Zn : Cd = 7 : 3	Size (nm)	EDX (Zn atomic ratio)	
		TEM	SEM
oleylamine=0 mL	8.83 ±0.68	0.49	0.56
oleylamine=1 mL	7.40 ±0.46	0.50	0.58
oleylamine=2 mL	7.28 ±0.50	0.52	0.61
oleylamine=3 mL	6.91 ±0.66	0.61	0.65
oleylamine=4 mL	6.73 ±0.45	0.66	0.69

由圖 3-3、圖 3-8 和圖 3-9 的 TEM 圖整理成表 3-2、表 3-5 和表 3-6，和之前實驗結果一樣，當包覆劑越多時，量子點的尺寸越小。而且只要加入少許的包覆劑，就會有顯著的影響。本節在一開始有提過，藍移的原因有兩種，第一種是假設 ZnSe 的比例逐漸升高，這點由上面的 XRD 和 EDX 的數據分析可以證實，在包覆劑的量增加時，ZnSe 的比

例有上升，造成能階變大，產生藍移的變化。第二種假設是尺寸會變小，由上面的TEM圖可以看出，在加入oleylamine時，量子點的尺寸明顯變小，根據量子侷限效應，奈米晶體的能階增加，所以會觀察到藍移現象。由上面的實驗可以證實，包覆劑oleylamine的增加，確實可以促使 $Zn^{2+}$ 和 $Se^{2-}$ 結合成ZnSe，也可以使量子點的尺寸變小。

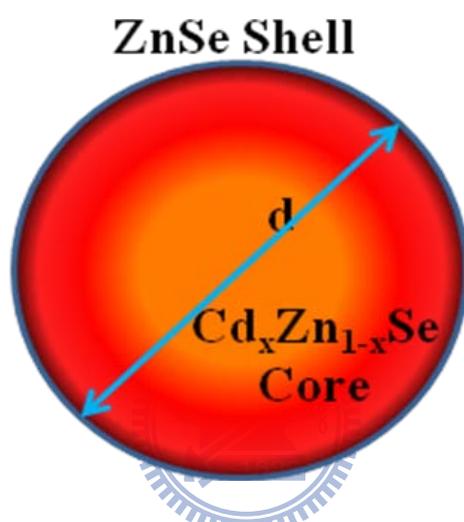


圖 3-10 核殼結構示意圖。

在一開始，根據吸收圖譜推算元素成分和 SEM 的成分有差別時，我們認為此實驗系統得到的可能是核殼結構，核心是  $Cd_xZn_{1-x}Se$  的合金成分，外殼是純 ZnSe，如圖 3-10 所示。根據 D. R. Gamelin 研究中[26]，對於量子化的  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  合金材料來說，考慮尺寸大小、元素成分和能階的關係式如下：

$$E_g^{alloy}[d,x] = (E_{g,00}^{CdSe} + \frac{1.83}{d^{1.06}})(1-x) + (E_{g,00}^{ZnSe} + \frac{2.08}{d^{1.49}})x - bx(1-x) \quad 4-1$$

因為合成出的量子點外殼結構應該不會太厚，暫時假設整個量子點都是合金結構，其中 $E_g^{\text{alloy}}[d, x]$ 代表合金結構的能階， $E_{g,00}^{\text{CdSe}}$ 代表CdSe在塊材時的能階大小，根據文獻值是1.74 eV， $E_{g,00}^{\text{ZnSe}}$ 代表ZnSe在塊材時的能階大小，根據文獻值是2.58 eV[24]。d代表量子點直徑，x代表ZnSe在合金所佔的比例。b是參數，由文獻得知是0.35。依照上述經驗式來計算出我們此一一系列的實驗樣品，將螢光光譜所觀察到的發光波數回推得到 $E_g^{\text{alloy}}[d, x]$ ，利用TEM觀察到的平均粒徑大小作為d值，如此可算出x的值，這個x的值代表ZnSe在此合金材料中的核心結構應該佔有多少比例，才會得到上面數據顯示的發光圖譜。

計算結果如表3-7所示，可以看到由文獻中的4-1式子算出核心ZnSe的比例，皆小於由TEM的EDX實驗數據所得到的ZnSe比例，由此得知還有大量的ZnSe不在核心結構裡面，因此證實核殼結構的存在的可能性。

表 3-7 經由文獻推導出核心ZnSe所含的比例，其中sample部分，

9-0 代表實驗系統是在莫耳比 $Zn^{2+} : Cd^{2+} = 9 : 1$  情況，加入 0 mL 的包覆劑 oleylamine，diameter 是量子點整個的粒徑大小。Total Zn atomic ratio 代表利用 TEM 的 EDX 分析出整個量子點中 ZnSe 所佔的比例。Core Zn atomic ratio 代表利用式子 4-1 算出核心占有多少 ZnSe 的比例。

sample	diameter (nm)	total Zn atomic ratio	core Zn atomic ratio
9-0	13.90	0.82	0.40
9-1	12.48	0.83	0.42
9-2	11.32	0.84	0.44
9-3	8.38	0.85	0.54
9-4	7.33	0.87	0.61
8-0	14.22	0.57	0.31
8-1	8.78	0.61	0.22
8-2	8.70	0.63	0.46
8-3	7.42	0.67	0.46
8-4	7.32	0.73	0.57
7-0	8.83	0.49	0.17
7-1	7.40	0.50	0.17
7-2	7.28	0.52	0.18
7-3	6.91	0.61	0.23
7-4	6.73	0.66	0.27

## 3-2 量子點核殼結構的證明

### 3-2.1 實驗步驟

為了證明前面實驗系統的量子點是核殼結構，利用 X. Peng 的實

驗方式，對量子點做表面蝕刻[27]。首先將量子點做表面的改質處理，取之前實驗合成的量子點 0.5 mL 和 1.0 mL 的 benzylamine 均勻混合之後，利用超音波震盪器震 20 分鐘使溶液均勻混合和反應，確保量子點成功改質，再取出 0.1 mL 的改質溶液加入 0.8 mL 甲醇與 1.2 mL 的甲苯混合溶液中均勻分散。再來加入 0.2 mL、0.2 M 的 benzoyl peroxide(溶劑為甲苯：甲醇 =2：1)蝕刻溶液，此時在蝕刻前，和蝕刻後一段時間做 PL 圖譜分析與比較。

接著加入大量的甲醇溶液使處理過的量子點沉澱，利用離心機分離產物後，加入甲苯來溶解並保存。

取微量的樣品，放入適當的載台，拿去做 TEM 儀器分析量子點的大小、形貌。

蝕刻總共選三種系統沒有加過包覆劑 oleylamine 的樣品做本次蝕刻樣品和接下來的一系列分析。

### 3-2.2 實驗結果與討論

一開始加入 benzylamine 是為了將量子點表面做改質處理，改質成較為親水性的表面，接著用 benzoyl peroxide 把量子點蝕刻處理，再來做分析與比較。如圖 3-11 的 PL 圖譜可觀察到，隨著蝕刻的時間

增長，發光強度越低，但是發光的波段卻沒有改變。

接著利用TEM對蝕刻過的量子點進行粒徑分析，如圖3-12和表3-8可以看出來，隨著蝕刻時間增長，量子點的粒徑在逐漸縮小。而且經過蝕刻後，量子點有聚集的現象，因為原本量子點表面有官能基的保護，可以使之均勻分散。經過表面改質與蝕刻後，表面的官能基消失，因為量子點的表面是一個不穩定的狀態，量子點會利用聚集的方式減少表面積來降低位能，所以才會觀察到量子點聚集的情況。

由TEM觀察的結果，證實量子點的粒徑有縮小，但是從圖3-11的PL圖譜結果發現，只有強度發生變化，發光波段沒有改變。如果假設量子點單純為合金結構，經過蝕刻使粒徑變小，根據量子侷限效應，應該會有藍移的現象產生，但在此實驗中並沒有觀察到。如果假設量子點是核殼結構，經由一連串的蝕刻動作，侵蝕掉外殼結構，對於核殼結構來說，當外層沒有能帶較寬的材料對核心材料的電子電洞對做侷限和保護，核心材料的電子電洞對很容易被表面的缺陷捕捉，造成PL光譜強度急速下降，但是核心材料的粒徑大小並沒有改變，所以PL發光波段並沒有改變，由此得知，量子點應該為核殼結構。

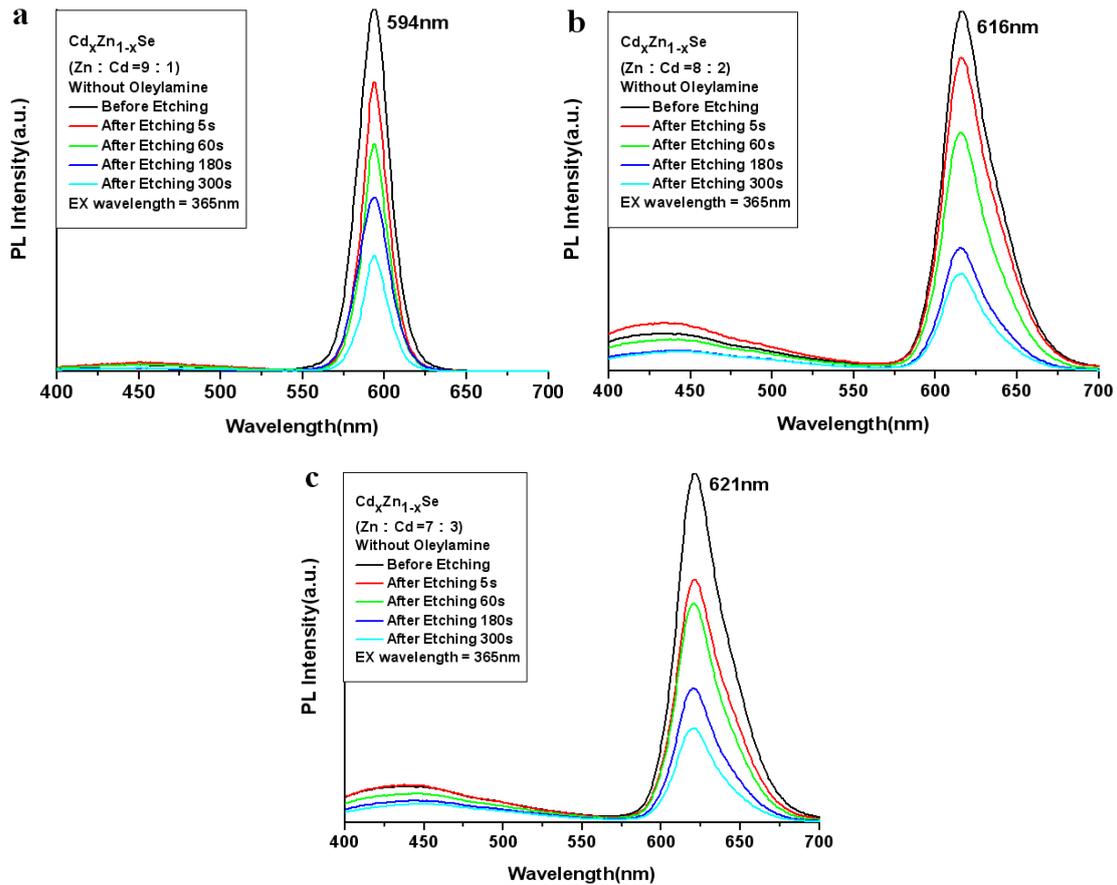
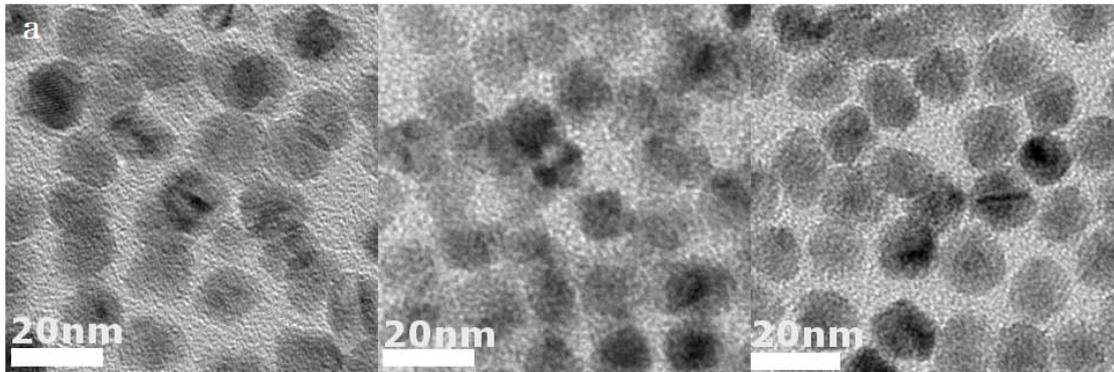


圖 3-11 比較量子點蝕刻前與蝕刻後，隨著時間長短不同，PL 的光譜有所差異。其中實驗是由沒有 oleylamine 所生成的量子點來進行蝕刻，(a) Zn : Cd = 9 : 1、(b) Zn : Cd = 8 : 2、(c) Zn : Cd = 7 : 3。



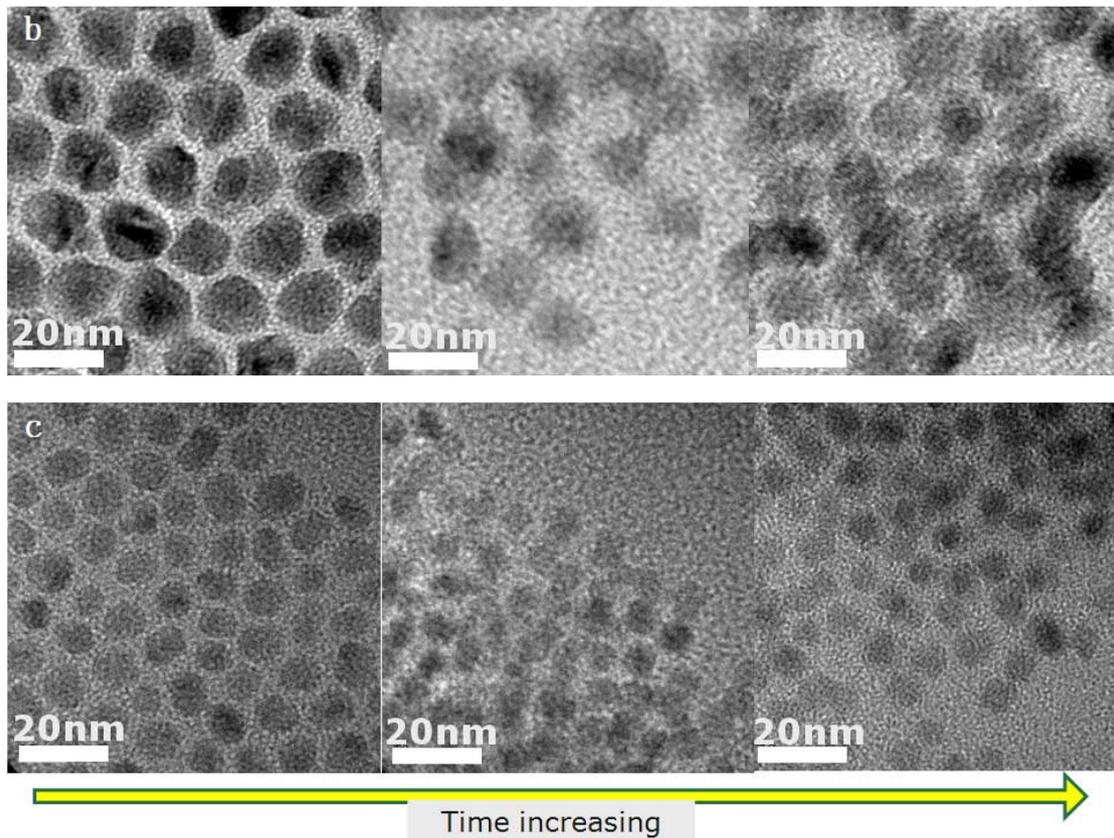


圖 3-12 蝕刻前與蝕刻後 TEM 的粒徑大小的差異，由左到右分別為未蝕刻、蝕刻 180 秒和蝕刻 300 秒，其中(a) Zn : Cd = 9 : 1、(b) Zn : Cd = 8 : 2、(c) Zn : Cd = 7 : 3。

表 3-8 隨著成分與蝕刻時間的不同，量子點粒徑大小有所差異。所有蝕刻的量子點實驗，皆挑選沒有包覆劑 Oleylamine 的樣品來進行蝕刻實驗。

Sample (Zn : Cd)	9 : 1	8 : 2	7 : 3
Etching time	Size (nm)		

<b>0 s</b>	<b>13.90±1.17</b>	<b>14.22±1.24</b>	<b>8.83±0.68</b>
<b>180 s</b>	<b>12.21±1.08</b>	<b>13.90±0.66</b>	<b>7.73±0.46</b>
<b>300 s</b>	<b>11.29±0.94</b>	<b>13.21±0.60</b>	<b>7.41±0.57</b>



### 3-3 量子點應用在自製的簡單元件

#### 3-3.1 實驗步驟

利用之前合成的量子點來製成簡單的 LED。實驗前一天需要預先準備兩種混合溶液。

首先將之前合成的量子點經過離心步驟，去除表面的油相官能基，因為之後要用旋塗的方式塗佈在元件上，再利用加熱板烤乾，如

果還有油相官能基是無法烤乾，所以需要離心過程。取出大約 0.5 mL 量子點加入離心管，加入大約 3 mL 己烷使量子點均勻分散在己烷溶劑裡，再加入 9 mL 酒精，使量子點大量析出沉澱，接著離心三分鐘，重覆上述離心過程約 2-3 次，將剩下的量子點固體烘乾。之後取出 5 mg 乾燥的量子點，和高分子 P3HT 混合後，加入氯苯 1 mL 後攪拌一天，使 P3HT 和量子點均勻混合，此為第一種溶液。

再來把取出 5 mL 的 PEDOT : PSS 和去離子水 2.5 mL 的方式比例混合，此為第二種溶液。

製做元件時，先把 2 cm × 2 cm 的 ITO 導電玻璃，利用臭氧清淨機將表面清洗 15 分鐘，之後接著將 100 μL 的 PEDOT : PSS 水溶液旋塗在 ITO 上面後，放到加熱板，以 150°C 烤 30 分鐘。之後再將 100 μL 的量子點和 P3HT 混合溶液旋塗在上面，一樣以 150°C 烤 30 分鐘，最後在將 ITO 用鋁箔紙包覆起來，留一個角落 0.8 cm × 0.8 cm 的大小鍍上一層大約為 200 nm 的鋁當作電極。最後在 ITO 和鋁電極個接一條電線，利用銀膠黏著固定，如此一來完成簡便的元件製做。



### 3-3.2 實驗結果與討論

將之前實驗系統製成的簡單元件經由通電之後，如圖3-13、圖3-14和圖3-15所示，在不同Zn: Cd的系統下，各種量子點所發出的顏色光，並且測量EL發光圖譜，與之前PL圖譜做比較，如圖3-16的比較可以發現，量子點的EL最大值的發光波段大約比PL圖譜紅位移15-30 nm，此原因應該是因為在製做元件時，因為經由離心清洗量子點產生了聚集現象，而且之後經過加熱烤乾過程，量子點也有可能發生聚集的情況，所以製作元件的後的量子點粒徑比製作元件前的量子點來

的大，根據量子侷限效應，當粒徑變大時，會有紅移的現象。

圖 3-17 為本實驗的簡易元件能階關係圖，當我們輸入一個電壓，驅使電子從 Al 電極發出，移動到 QD 層，電洞從 ITO 發出，經過電洞傳遞層 (hole-transport layer) PEDOT:PSS 後移動到 QD 層，電子電洞在此層複合而發光，在實驗測量時，利用 0.03-0.05 A 和 3-5 V 來觀察元件發出的顏色和測量元件的 EL 圖譜。



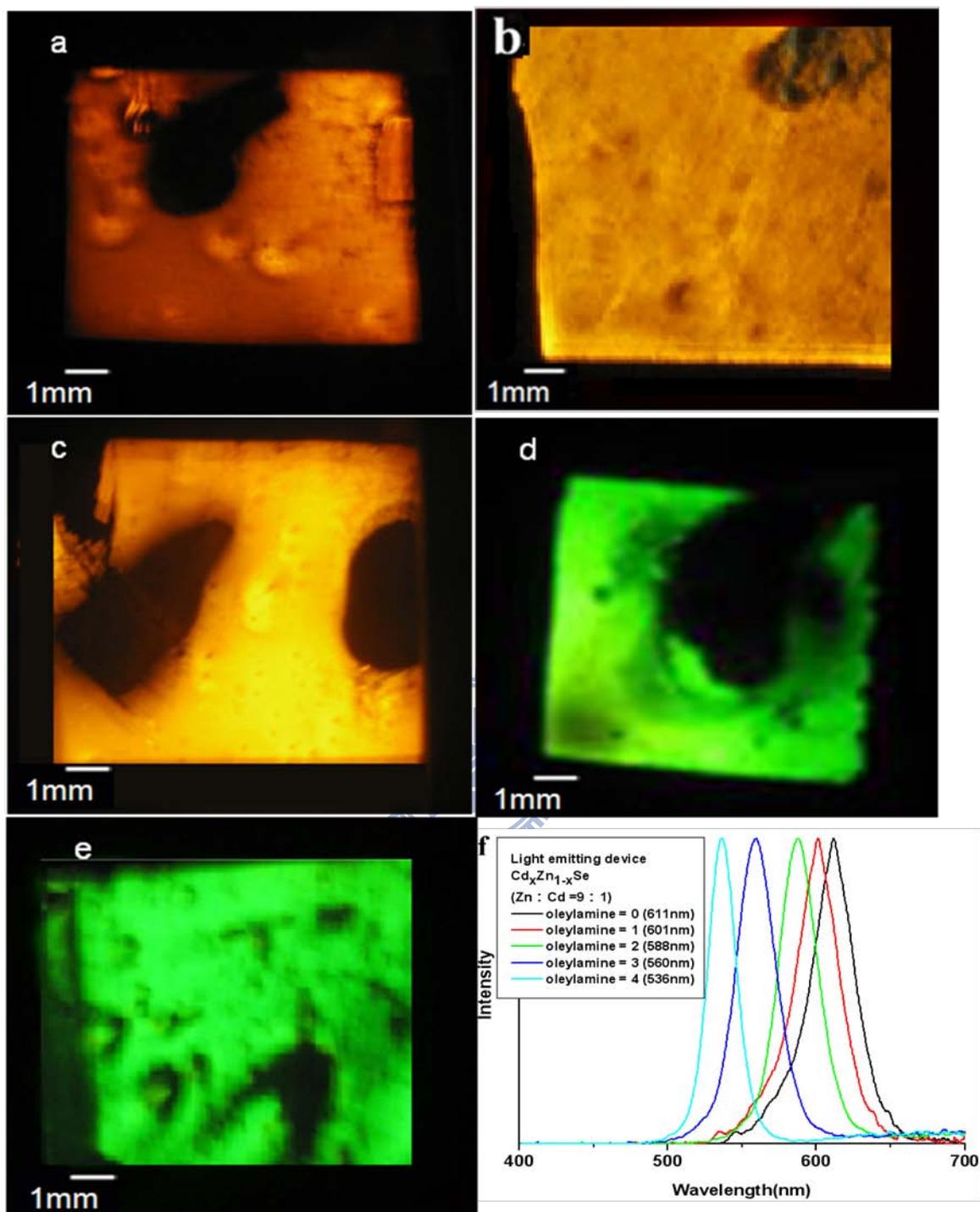


圖 3-13 利用實驗系統為莫耳比 Zn : Cd = 9 : 1 合成量子點製成簡便元件，其中 oleylamine 量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f) 為 EL 圖譜。

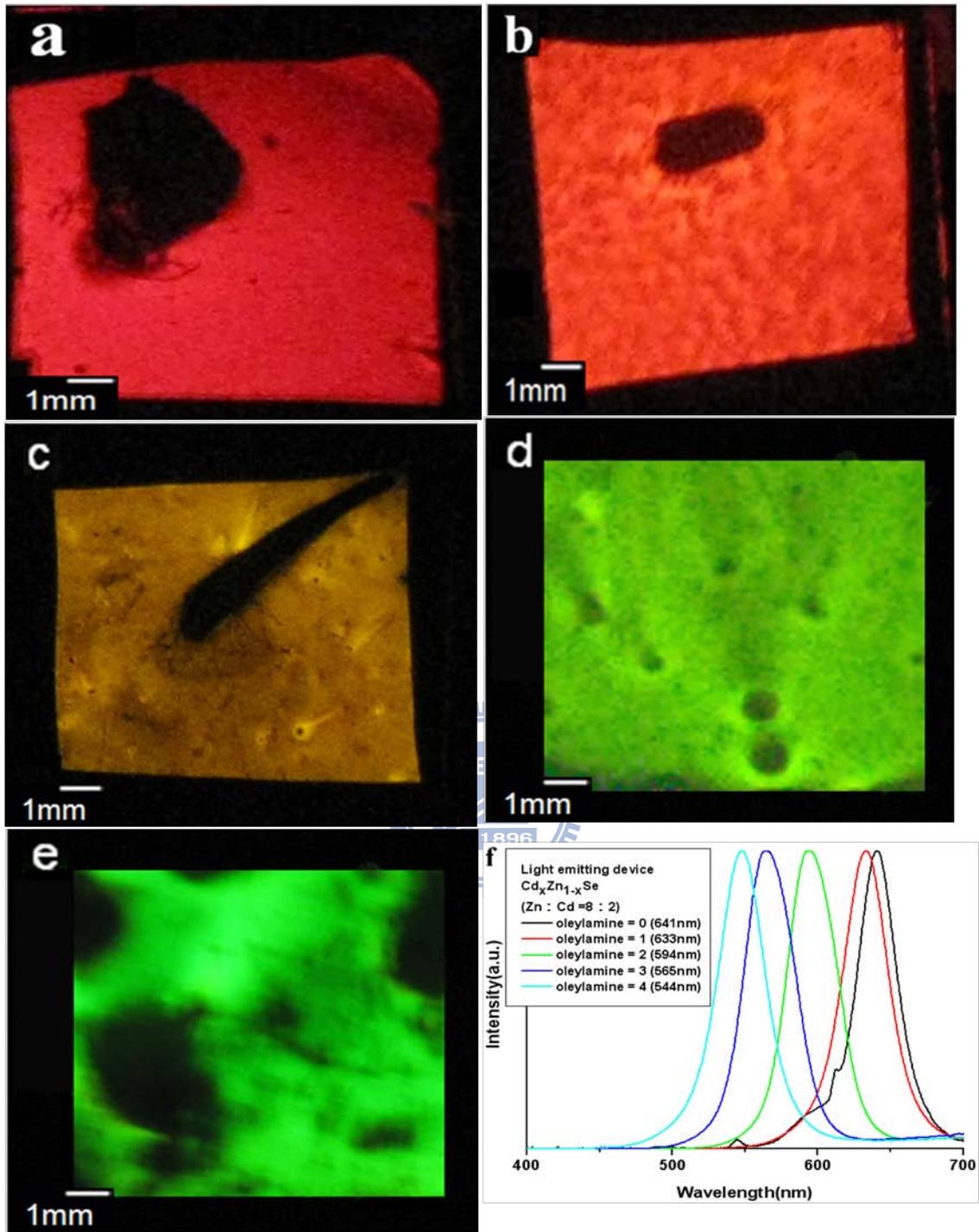


圖 3-14 利用實驗系統為莫耳比 Zn : Cd = 8 : 2 合成量子點製成簡便元件，其中 oleylamine 量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f) 為 EL 圖譜。

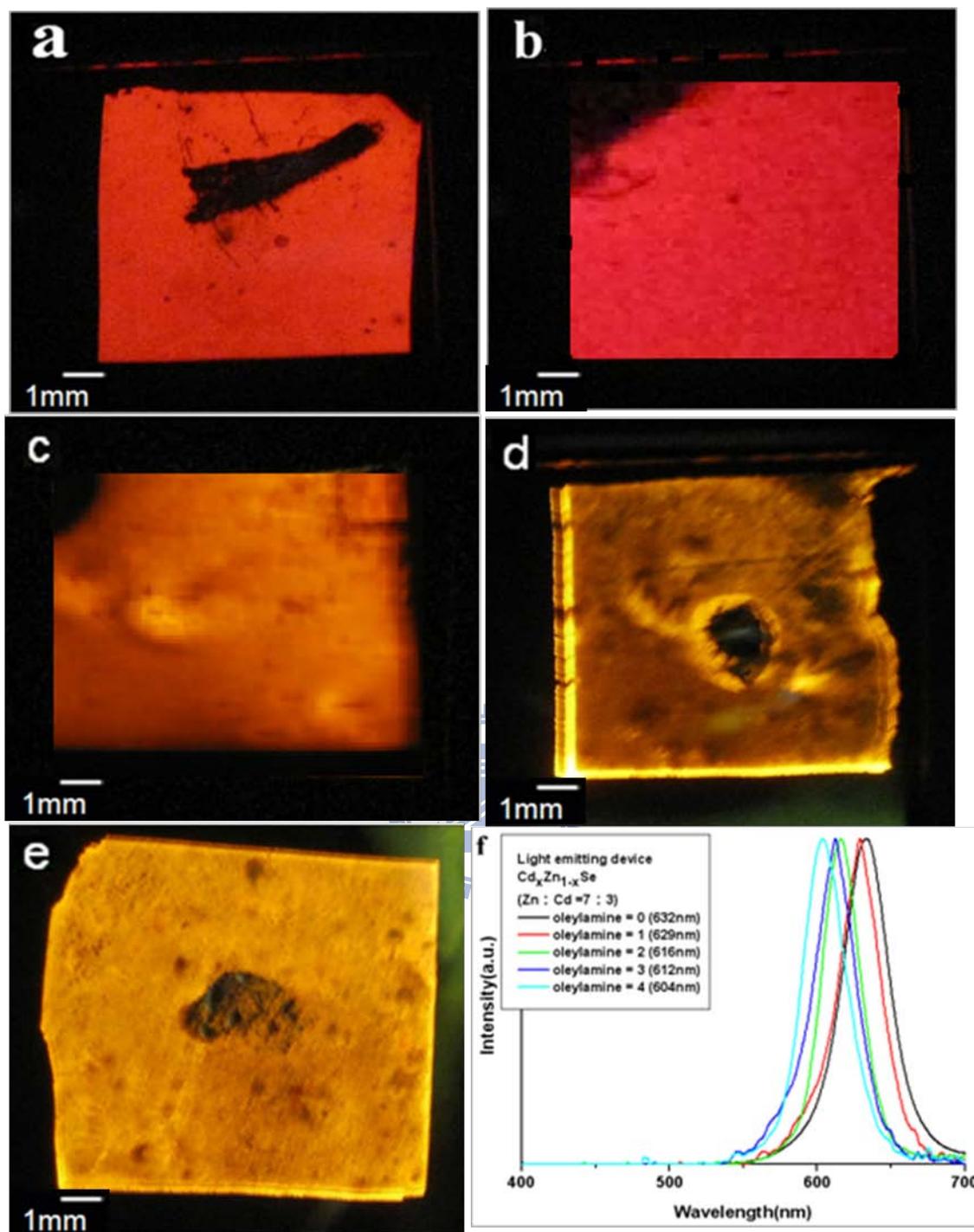


圖 3-15 利用實驗系統為莫耳比 Zn : Cd = 7 : 3 合成量子點製成簡便元件，其中 oleylamine 量為(a) 0、(b) 1、(c) 2、(d) 3、(e) 4 mL，(f) 為 EL 圖譜。

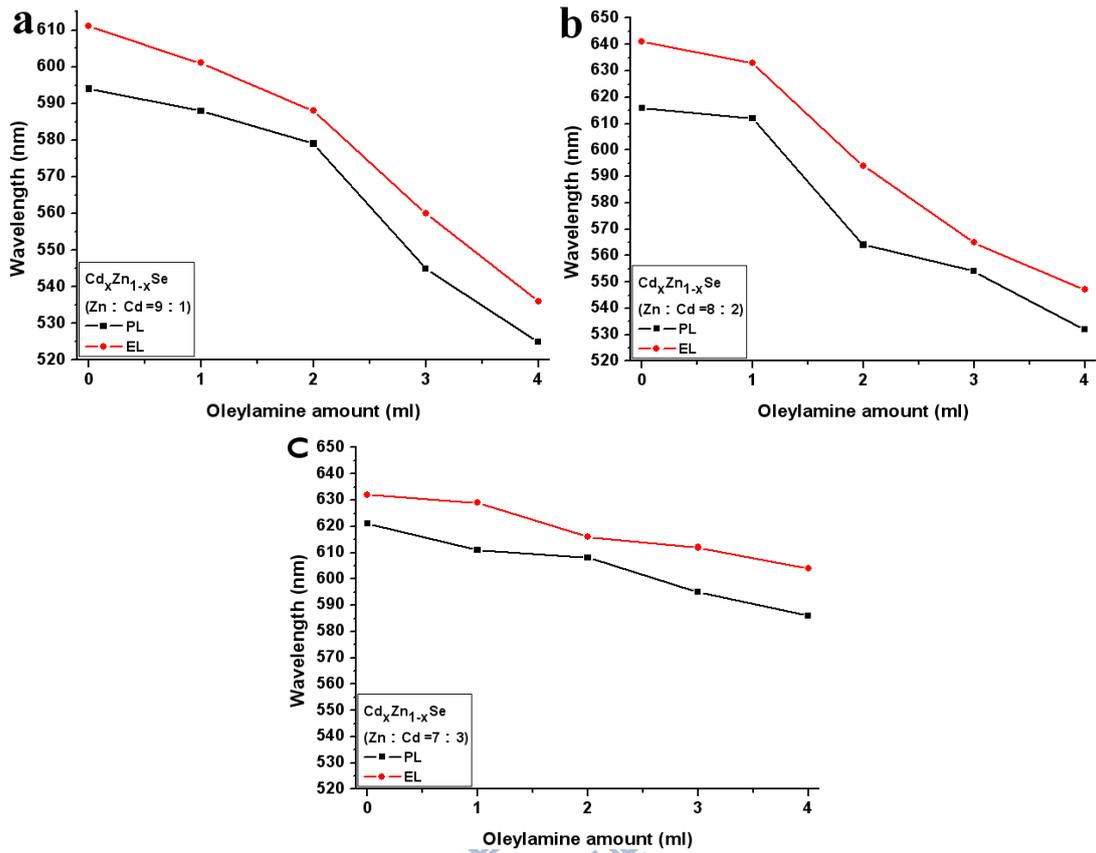


圖 3-16 PL 和 EL 圖譜的最大值發光波段之比較，其中莫耳比 Zn : Cd 為(a) 9 : 1 (b) 8 : 2 (c) 7 : 3。

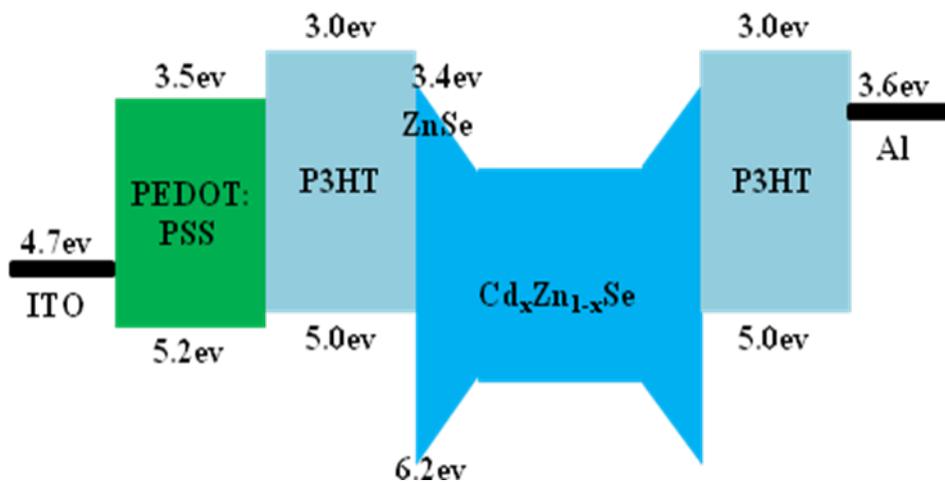


圖 3-17 本實驗系統，量子點元件的能階關係圖。

## 第四章 結論

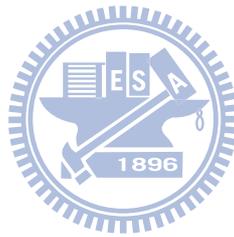
在本實驗系統中，藉由熱注射合成法，可以得到從621 nm-525 nm的PL發光範圍，涵蓋紅光到藍綠光區發光波段，而且亮度高的量子點。當我們減少Zn對Cd的前驅物比例時，可以明顯發現到整體有紅移的現象，這是因為ZnSe能階大於CdSe的能階，當Cd的比例變多時，合金量子點的能階變小，造成發光紅移的現象。另一方面，當我們提升包覆劑oleylamine的總量時，藉由TEM圖明顯發現所合成的量子點粒徑變小，這是因為當oleylamine的比例越多時，對量子點包覆越緊密，限制了量子點的成長。

藉由量子點粒徑大小和能階計算出的量子點的元素比例和TEM的EDX分析結果，發現計算出的理論值和EDX分析的實際值有差異，因此我們推論核殼結構的存在，因為Se對Cd和Zn的反應速率不同，因為Cd-O的鍵能小於Zn-O的鍵能，Cd會和Se優先反應形成核心部分，剩餘的Se才會和Zn反應並且擴散進去核心，但因為ZnSe的量比較多，所以同時形成了外殼的ZnSe結構，才會造成理論的元素成分和TEM的EDX分析情況有所差異。

為了證明核殼結構的存在，我們依照文獻的實驗過程，對量子點進行蝕刻，經由TEM確認量子點的粒徑在蝕刻後確有變小，而PL

發光光譜強度下降，但是發光波段並沒有改變，這與我們核殼結構的假設相符合，如果合成的量子點並非核殼結構，根據量子侷限效應，PL發光波段應該會有所改變。在本實驗系統下，能利用一步驟合成的方式，成功製備出核殼結構且亮度高的量子點。

最後經由簡單的元件設計與製作，的確可以使元件發出不同波段的光，我們將電激發光圖譜和PL發光圖譜做比較，可以發現電激發光圖譜比PL發光圖譜紅位移大約15-20 nm，這是因為在製做元件的過能，經過離心和加熱的處理，使量子點聚集，才會造成紅位移的現象。



## 第五章 未來工作與展望

我們在一開始合成量子點，就是希望能合出光的三原色：紅綠藍，如此一來才能做出白光的發光元件。但是在現階段來說，我們還無法成功製備出亮度高的藍色量子點結構。為了朝這目標努力，我們認為能藉由增加Zn前驅物的比例，或是調整反應時間的部分來得到波長較小的量子點，亦或是導入第四種元素：硫，來使整體的量子點能階變大，進而得到藍色波段的量子點。



## 第六章 參考文獻

1. 李雅明，半導體的故事，新新聞出版，民國八十八年。
2. A. P. Alivisatos, *Science*. **1996**, 271, 933-937.
3. 王慧中，「有機電光材料修飾之硒化鎘奈米粒子的合成及性質研究」，國立中央大學，碩士論文，民國93年。
4. C. B. Murray, D. J. Noms, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
5. I. Honma, T. Sano, H. komiyama, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6692.
6. M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, 281, 2013.
7. R. Nayak, J. Galsworthy, P. Dobson, J. Hutchinson, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 905.
8. Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 183.
9. 張立德，牟季美，奈米材料和奈米結構，滄海書局，2001年。
10. Z. Deng, F. L. Lie, S. Shen, I. Ghosh, M. Mansuripur, A. J. Muscat, *Langmuir* **2009**, 25, 434.
11. H. Lee, H. Yang, P. H. Holloway, *J. Lumin.* **2007**, 126, 314.
12. M. Protiere, P. Reiss, *Small* **2007**, 3, 399.
13. R. Xie, X. Zhong, T. Basche, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2741.
14. K. Yu, B. Zaman, S. Romanova, D. S. Wang, J. A. Ripmeester, *Small* **2005**, 1, 332.
15. C. Y. Chen, C. T. Cheng, C. W. Lai, Y. H. Hu, P. T. Chou, Y. H. Chou, H. T. Chiu, *Small* **2005**, 1, 1215.

16. J. Bang, J. Park, J. H. Lee, N. Won, J. Nam, J. Lim, B. Y. Chang, H. J. Lee, B. Chon, J. Shin, J. B. Park, J. H. Choi, Z. K. Cho, S. M. Park, T. Joo, S. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 233.
17. Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. F. Li, *Nature Photonics* **2007**, 1, 717.
18. E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3076.
19. X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13559.
20. W. Ma, J. M. Luther, H. Zheng, Y. Wu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1699.
21. J. Cao, B. Xue, H. Li, D. Deng, Y. Gu, *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, 348, 369.
22. C. C. Shen, W. L. Tseng, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8689.
23. 廖秋峰, 「量子點 LED 簡介」, 工業材料雜誌, 第 276 期, 133~137 頁, 2009 年 12 月。
24. X. Zhong, R. Xie, Y. Zhang, T. Basch, W. Knoll, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4038.
25. T. R. Cundari, W. Fu, *Int. J. Quant. Chem.* **1999**, 71, 47.
26. S. A. Santangelo, E. A. Hinds, V. A. Vlaskin, P. I. Archer, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3973.
27. D. Chen, F. Zhao, H. Qi, M. Rutherford, X. Peng, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1437.