

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用微波輔助水熱法合成水溶性碲化鎘
量子點及其在太陽能電池之應用



**Solar Cells Applications of Water-soluble CdTe
Quantum Dots Derived from Microwave-Assisted
Hydrothermal Method**

研究生：黃旂慧 (Chi-Hui Huang)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一佰零一年七月

利用微波輔助水熱法合成水溶性碲化鎘
量子點及其在太陽能電池之應用

**Solar Cells Applications of Water-soluble CdTe
Quantum Dots Derived from Microwave-Assisted
Hydrothermal Method**

研究生：黃旂慧

Student : Chi-Hui Huang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



A Dissertation
Submitted to M. S. Program,
Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Applied Chemistry

July 2012
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一佰零一年七月

利用微波輔助水熱法合成水溶性碲化鎘 量子點及其在太陽能電池之應用

學生：黃旂慧

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

由於具備獨特尺寸量子化的發光特性、較窄的放射波段與光穩定性，量子點在太陽能電池的應用甚具潛力。我們利用微波輔助水熱法合成不同尺寸與包覆劑的水溶性發綠光至紅光的CdTe量子點，本論文主要著重於水溶性碲化鎘量子點的製備、特性鑑定與應用。而從紫外光-可見光吸收光譜、光激發光譜、粉末X光射圖譜與穿透式電子顯微鏡影像的分析以探討CdTe量子點之光學與結構性質。

因為GSH表面有胺基或羧基之官能基，故與葉酸鍵結後可應用於細胞顯影上，可做為生物標記。將CdTe量子點包覆SiO₂後，塗佈在單晶矽太陽能電池表面上，可用來有效增加太陽光譜被使用的機率。

Solar Cells Applications of Water-soluble CdTe Quantum Dots Derived from Microwave-Assisted Hydrothermal Method

Student :Chi-Hui Huang

Adviser : Dr. Teng-Ming Chen

M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Quantum dots are interesting materials for application in efficiency enhancement of solar cells, mainly because of their unique optical properties, including size-dependent emission wavelengths, narrow emission profiles, and photostability. We made attempts to utilize microwave-assisted hydrothermal synthesis to prepare water-soluble CdTe QDs with different thiol containing ligands as capping reagents. Our method was able to synthesize green to infrared-emitting CdTe QDs with high speed. This thesis focuses on the preparation, characterizations, and applications of water soluble CdTe quantum dots. Using UV-visible absorbance and photoluminescence measurements, powder X-ray diffraction, TEM image, the optical and structural properties of CdTe quantum dots were explored.

Through surface amido or carboxyl functional groups, GSH/CdTe QDs can be conjugated with folic acid for cell imaging, demonstrating their potentially broad application as biolabels.

On the other hand, the CdTe@SiO₂ on Si surface of solar cells are demonstrated to have promising potential for efficient solar spectral conversion in crystalline Si-based solar cells.

誌謝

當論文寫到此頁，代表碩士班的生活即將落幕了。本論文可以順利的完成，首先要感謝我的指導教授 陳登銘老師，這兩年來對學生耐心指導與鼓勵，讓學生能順利完成碩士學業。也非常的感謝口試委員們：感謝工研院葉耀宗經理給予學生撰寫論文之相關建議，也要感謝清華大學材料系李紫原教授在百忙之中抽空給予學生指導，並還要感謝裘性天教授所提供之寶貴意見，使論文之內容更為嚴謹與充實。

感謝 PRL 實驗室的學長姐們：小 P、琬妤、晏瑩，有你們在實驗上給予的協助；感謝阿啾學姊在我的生物顯影應用這塊，提供了寶貴的資訊與送樣品至博愛校區；感謝文彬學長在太陽能電池應用上的付出與電性量測；慕蓉、小石、星年感謝你們的幫忙與包容，以及在課業上互相研究、討論；感謝可愛的學妹們，毓君、益旗、欣宜、云琪與思妙，要升碩二了，加油吧！祝妳們實驗一切順利。

特別感謝我的父母與家人，陪我渡過研究生生涯中的高低潮，並給予精神上的支持與鼓勵。最後，非常感謝我的未婚夫-堉寬，總是在背後默默支持我，謝謝你等我了六年，未來的日子我們將要一起攜手渡過幸福的每一天。

總目錄

摘要.....	I
Abstract	II
誌謝.....	III
總目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 奈米材料之簡介.....	1
1-2 奈米材料特性	2
1-3 奈米材料之製程技術及原理.....	6
1-3-1 機械研磨法	7
1-3-2 半導體製程之刻版術與蝕刻法	8
1-3-3 氣相凝結法	9
1-3-4 液相合成法	9
1-3-5 磊晶法之有機金屬化學氣相沉積	9
1-4 奈米材料之應用與發展.....	10
1-5 葉酸簡介	11
1-6 太陽能電池之定義與原理.....	12
1-7 太陽能電池之種類.....	15
第二章 文獻回顧與研究動機.....	19
2-1 二六族量子點之製備方式	19
2-2 量子點之表面修飾.....	22
2-2-1 無機物表面修飾.....	22

2-2-2 有機分子表面修飾.....	23
2-3 量子點之應用範圍.....	23
2-3-1 在生物顯影之應用.....	24
2-3-2 在太陽能電池之應用.....	27
2-4 研究動機.....	29
第三章 研究方法.....	32
3-1 實驗藥品.....	32
3-2 儀器設備與原理.....	35
3-3 實驗架構.....	42
3-4 實驗步驟與流程圖.....	43
3-4-1 GSH 包覆 CdTe 量子點之合成.....	43
3-4-2 TGA 包覆 CdTe 量子點之合成.....	45
3-4-3 MSA 包覆 CdTe 量子點並與 SiO ₂ 形成 Core-Shell 之合成方法.....	47
3-4-4 CdTe 量子點晶粒形貌和晶態之分析.....	49
3-4-5 利用 GSH 包覆 CdTe 量子點進行生物顯影測試.....	50
3-4-6 供太陽能電池塗佈 CdTe@SiO ₂ 核殼量子點製程.....	51
3-5 量子點粒徑計算方法.....	52
3-6 量子點量子效率之測定法.....	53
第四章 結果與討論.....	54
4-1 利用不同Te：Cd莫耳比合成發光量子點之研究.....	54
4-2 利用兩段式微波加熱法合成水溶性CdTe量子點之研究.....	57
4-3 利用三種不同硫醇分子作為包覆劑合成水溶性CdTe量子點之研究.....	61
4-3-1 水溶性 GSH 包覆 CdTe 量子點之合成與特性鑑定.....	62

4-3-2 水溶性 TGA 包覆 CdTe 量子點之合成與特性鑑定	69
4-3-3 水溶性 MSA 包覆 CdTe 量子點並與 SiO ₂ 形成 Core-Shell 之合成與特性鑑定	76
4-4 GSH 包覆 CdTe 量子點在生物顯影應用之研究	81
4-5 CdTe@SiO ₂ 量子點於太陽能電池效率改善之研究	87
4-5-1 量子點濃度之計算	88
4-5-2 電性量測表現	90
4-5-3 塗佈 CdTe 量子點之太陽電池反射率之研究	91
4-5-4 外部量子效率量測表現	93
第五章 結論	96
參考文獻	98



圖目錄

圖 1	奈米結構材料“Bottom-up”或“Top-down”之製程示意圖... 7
圖 2	刻版術配合蝕刻法形成量子點的示意圖..... 8
圖 3	Folic acid 的結構..... 11
圖 4	太陽能電池結構示意圖..... 13
圖 5	太陽電池之電壓-電流特性圖..... 15
圖 6	各式量子點之螢光光譜圖..... 19
圖 7	為 CdSe 核結構與 CdSe/ZnS 核殼結構之能隙示意圖..... 23
圖 8	為 CdHgTe 量子點與葉酸鍵結之機制..... 26
圖 9	為 AgInS ₂ -ZnS 量子點和葉酸鍵結後並與人類肝癌細胞(HepG2 cell)結合的顯影圖..... 26
圖 10	在太陽能電池表面旋轉塗佈 Si-QD film 後的示意圖..... 28
圖 11	典型矽太陽能電池 I-V curve 與 EQE 之結果..... 29
圖 12	能帶邊緣光激螢光過程..... 36
圖 13	實驗架構流程圖..... 42
圖 14	以 GSH 包覆 CdTe 量子點製備流程圖..... 44
圖 15	以 TGA 包覆 CdTe 量子點製備流程圖..... 46
圖 16	以 MSA 做為包覆 CdTe 量子點並與 SiO ₂ 形成 Core-Shell 之流程圖..... 48
圖 17	CdTe 量子點晶粒形貌和晶態分析之實驗流程..... 49
圖 18	螢光光譜積分面積對吸收度的斜率..... 53
圖 19	Cd:Te 莫耳比與反應時間對 GSH 包覆 CdTe 量子點之影響. 55
圖 20	Cd:Te 莫耳比與反應時間對 TGA 包覆 CdTe 量子點之影響. 55
圖 21	兩段式微波法合成 CdTe 奈米晶體之示意圖..... 58
圖 22	以固定 100°C 下，比較不同加熱時間合成 GSH 包覆 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較..... 63
圖 23	100°C 下，不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點激發光譜之比較..... 65
圖 24	100°C 下，不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點放光光譜之比較..... 65
圖 25	GSH 包覆 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜..... 67
圖 26	100°C 下，不同時間加熱所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點 TEM 電子顯微鏡影像之比較..... 68
圖 27	100°C 時，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較..... 70
圖 28	在 100°C，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點激發光

譜之比較.....	71
圖 29 100°C 下，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點放光光譜之比較.....	72
圖 30 TGA 包覆 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜.....	73
圖 31 100°C 下，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點穿透式電子顯微鏡影像之比較.....	74
圖 32 在紫外光照射下，不同尺寸 GSH-capped CdTe 量子點之顏色.....	76
圖 33 利用 Stober method 製備 CdTe@SiO ₂ 量子點示意圖.....	77
圖 34 有無包覆 SiO ₂ CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較.....	78
圖 35 有無包覆 SiO ₂ CdTe 量子點激發光譜之比較.....	78
圖 36 有無包覆 SiO ₂ CdTe 量子點發光光譜之比較.....	79
圖 37 隨著 TEOS 的量多寡，而使 SiO ₂ 粒徑有所改變.....	79
圖 38 CdTe@SiO ₂ 量子點之穿透式電子顯微鏡影像.....	80
圖 39 CdTe QDs 與 CdTe-Folic acid 鍵結後 FTIR 光譜之比較.....	82
圖 40 CdTe QDs 與 CdTe-Folic acid 鍵結後放光光譜之比較.....	83
圖 41 EDC:NHS 比例與放光光譜之關係.....	84
圖 42 GSH-capped CdTe QDs 穿透式電子顯微鏡影像.....	85
圖 43 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=2 : 1) 穿透式電子顯微鏡影	85
圖 44 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=1 : 1) 穿透式電子顯微鏡影像.....	86
圖 45 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=1 : 1.5) 穿透式電子顯微鏡影像.....	86
圖 46 共軛焦螢光影像.....	87
圖 47 兩種濃度量子點塗佈矽晶太陽能電池表面 SEM 影像.....	89
圖 48 塗佈 0.96 mM 濃度 CdTe 量子點太陽電池的電流-電壓曲線..	90
圖 49 塗佈 3.85mM 濃度 CdTe 量子點太陽電池的電流-電壓曲線...	91
圖 50 CdTe@SiO ₂ 的紫外/可見光吸收與放光光譜.....	91
圖 51 以 0.96 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池反射率與波長之關係.....	92
圖 52 以 3.85 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池反射率與波長之關係.....	93
圖 53 以 0.96 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池 EQE 與波長之關係	94
圖 54 以 3.85 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池 EQE 與波長之關係	94
圖 55 不同濃度量子點塗佈太陽能電池的量子效率提升與波長之關係.....	95

表目錄

表 1 奈米微粒尺寸與表面原子數的關係	4
表 2 奈米銅微粒之粒徑與表面能的關係	5
表 3 為金屬奈米粒子的熔點與燒結溫度與塊材之比較	5
表 4 奈米材料之特性與用途	10
表 5 比較不同太陽能電池種類與市場佔有率及模組轉換效率	18
表 6 不同 Cd:Te 莫耳比對晶核成長速度影響之比較	56
表 7 以直接加熱 (MI)與兩段式加熱 (PPMI) 所合成 GSH 為包覆 CdTe 量子點螢光量子效率之比較	59
表 8 直接加熱與兩段式加熱分別合成 TGA 包覆 CdTe 量子點量子效率之比較	60
表 9 標準品和其放光範圍以及量子效率	62
表 10 不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點吸收波長、粒徑大小與能隙之比較	64
表 11 以不同加熱時間合成 GSH 包覆 CdTe 量子點放光波長與半高寬之比較	66
表 12 不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點吸收峰波長、粒徑大小與能隙值之比較	70
表 13 以不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點其放光波長與半高寬之比較	72
表 14 兩種包覆劑所合成 CdTe 量子點性質之比較	75

第一章 緒論

1-1 奈米材料之簡介

近年來由於奈米技術可應用的範圍很廣，故對奈米材料的結構與製造的了解亦隨之提升，奈米材料是指材料尺寸介於1~100奈米之間的微小物質，更廣泛奈米材料的定義是指在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍。

奈米材料依結構可分為三類：

- (1) 零維 (zero-dimension) 奈米材料：是指材料的長、寬、高三維尺度都在奈米尺寸內，如奈米粒子、量子點。
- (2) 一維 (one-dimension) 奈米材料：是指材料的寬和高在奈米尺寸內，形狀似長條狀，如奈米絲、奈米桿、奈米管、奈米線等。
- (3) 二維 (two- dimension) 奈米材料：指材料僅有高在奈米尺寸內，形狀似平面，如奈米薄膜。

奈米材料與塊材(bulk material) 之差異可發生於熔點、沸點、光化學性質、擴散能力、機械性質、導電性、比熱和磁性等物理性質的改變。^[1]例如：塊材其熔點是固定的，超細微化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒小於10奈米時尤為顯著。像是塊材金的熔點為1064°C，當顆粒尺寸減小到2奈米時，熔點僅為327°C左右；銀的熔點為670°C，而超微銀顆粒的熔點可低於100°C。因此，超細銀粉製成的導電漿料

可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。

奈米結構除了尺寸小的特性之外，還擁有高表面/體積比、高密度堆積及高結構組合彈性的特徵，所謂的奈米科技便是運用我們對奈米系統的了解，將原子或分子設計組合成新的奈米結構，以其為基本的建築單元，加以製作和組裝成新的材料、元件或系統。因此，就製程的觀念而言，奈米科技屬於「由下而上」(bottom up)，與半導體產業透過光罩、微影、蝕刻等「由上而下」(top bottom)的觀念相當不同。

[2]

1-2 奈米材料特性^[3]

當顆粒大小進入奈米尺度時，該材料的特性與一般塊材極大不同，會出現小尺寸效應、量子尺寸效應、表面效應、量子穿隧效應等。

(1) 小尺寸效應

因物質粒子的尺寸縮小，而使物質的各種性質(如磁性、光、聲、熱、電，以及力學等)產生變化和差異的效應，即稱為「小尺寸效應」。例如，奈米尺度的強磁性顆粒(Fe-Co 合金，氧化鐵等)，當顆粒尺寸為單磁區臨界尺寸時，具有甚高的矯頑力(Coercive force)，可製成磁性信用卡、磁性鑰匙、磁性車票、還可以製成磁性液體，廣泛地用於電器元件、旋轉密封、潤滑等領域。

(2) 量子尺寸效應

當粒子尺寸下降到某一值時，金屬費米能階(Fermi Level)附近的電子能階由準連續變為離散能階的現象，以及奈米半導體微粒存在不連續的最高被佔據分子軌道和最低未被佔據的分子軌道能階，這些能隙變寬的現象均稱為量子尺寸效應(Quantum Scale Effect)。

由日本東京大學久保(Ryogo Kubo)教授提出的久保理論： $\delta=4E_F/3N$ ，其中 E_F 為費米能階，能階的平均間距(δ)與顆粒中電子數(N)成反比，一般金屬費米能階附近的電子能階是連續的，但對於只有有限個導電電子的奈米粒子來說，低溫下能階是離散的，由於塊材包含無限個原子，即導電電子數 $N \rightarrow \infty$ ，所以能階間距 $\delta \rightarrow 0$ ，即對塊材能階間距幾乎為零，其能階密度極大(density of states, DOS)，所以能量相近的能階將逐漸合併成一連續的能帶，電子能譜可視為連續的；而對奈米粒子而言，所包含的原子數有限， N 值很小，導致 δ 有一定的值，即能階間距發生分裂，能階呈不連續狀態，且能階密度將隨尺寸大小不同而改變，此為能階量子化。

以混成軌域的觀點來看，在半導體或是金屬原子中的價電子因聚集而構成連續性傳導電子的能帶，但是當尺寸變小，小至接近波耳半徑(Bohr radius)時，電子能階將不再被視為連續的，而是形成類似原子般的不連續能階結構，其能隙(band-gap)會隨著尺寸減小而增大，

並往高能量方向移動，產生藍位移(blue shift)的結果，這種隨尺寸變小而改變能階之現象稱為量子侷限效應(quantum confinement effect)。

就軌域能階而言，量子點的能隙與粒徑平方成反比：

$$\Delta E \propto 1/a^2$$

ΔE ：能隙值 ； a ：粒徑大小

即粒徑愈小能隙愈大。

(3) 表面效應

奈米粒子表面原子數與粒子內總原子數間的比值，隨著粒子粒徑變小而急遽增大，使得表面原子的性質對粒子所呈現的各種巨觀行為具有決定性的作用和影響，因此導致粒子的許多性質隨著粒徑變化而發生改變，此因表面原子作用所衍生的效應稱為「表面效應」。表 1 為奈米微粒尺寸與表面原子數的關係。表 2 為奈米銅微粒隨粒徑減小，其表面能量改變之情形。

表 1 奈米微粒尺寸與表面原子數的關係^[3]

奈米微粒尺寸(nm)	包含總原子數	表面原子所佔比例(%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

表 2 奈米銅微粒之粒徑與表面能的關係^[3]

粒徑(nm)	銅的比表面積 (m ² · g ⁻¹)	表面原子個數 百分比	一個粒子中的 原子數	比表面能 (J · mol ⁻¹)
100	6.6		8.46 x 10 ⁷	5.9 x 10 ²
20		10		
10	66	20	8.46 x 10 ⁴	5.9 x 10 ³
5		40	1.06 x 10 ⁴	
2		80		
1	660	99		5.9 x 10 ⁴

此外，表面效應所造成的影響還包括吸附性質、催化與化學性質、熔點與燒結溫度、機械性質的改變，其中熔點與燒結溫度改變之因在於奈米粒子的組成原子較少，表面原子處於不穩定的狀態，使其表面晶格振幅大，所以具有較高的表面能。當固體有異方向性的結晶時，因固態原子不能移動，無法像液態以改變形狀來減小表面能量，導致表面能量因結晶形態不同而相異。此外，由於凡得瓦力及大量表層原子強化粒子間的黏合性，結晶結構可能因此改變。由於奈米粒子具有高表面能，且其極大的表面積晶粒界面擴散係數(grain boundary diffusivity)為塊材的數百倍，因而奈米粒子異於低溫下燒結，且隨著粒徑變小，晶格比熱、熔點與燒結溫度隨之下降，表 3 為金屬奈米粒子的熔點與燒結溫度與塊材之比較。^[4]

表 3 為金屬奈米粒子的熔點與燒結溫度與塊材之比較^[3]

性質	奈米粒子(粒徑)	塊狀金屬
熔點	Au(3nm) : 900K	1300K
燒結溫度	Ni(20nm) : ~200°C	>700°C

(4) 量子穿隧效應

在古典力學，當能障的高度比粒子的能量大時，粒子是無法越過能障的，然而，根據量子力學原理，此時粒子穿過能障出現在另一側的機率並不為零，此現象稱為「量子穿隧效應」。巨觀量子穿隧效應的研究對基礎研究及實用都有著重要意義。它限定了磁帶、磁盤進行信息儲存的時間極限。量子尺寸效應、穿隧效應將會是未來微電子元件的基礎。

上述的小尺寸效應、表面界面效應、量子尺寸效應即量子穿隧效應是奈米微粒與奈米固體的基本特性。它使奈米微粒和奈米固體呈現許多奇異的物理、化學性質，出現一些「反常現象」。利用這些特性，將各種奈米材料應用在各領域上，皆受到極大之重視，如生物醫學、能源科技、環境保護、電子元件等應用。

1-3 奈米材料之製程技術及原理^[5]

奈米結構的材料製作主要是利用次微米組合法（理想而言，利用自我組織及自我裝配法）。製備奈米材料的方法可分為 Top-down 與 Bottom-up 兩大類^[6, 7]。圖 1 為奈米結構材料“Bottom-up”或“Top-down”之製程示意圖^[8]。Top-down 的方法，就是將高維度材料研磨或部分去除以得到較低維度材料，常見的方法包括機械研磨法 (mechanical milling)、半導體製程的刻版術 (lithography) 與蝕刻 (etching)

等。另一類為 Bottom-up 的方法，就是由原子或分子經由物理或化學合成過程逐漸堆疊而成奈米級量子點材料，如氣相凝結法(gas phase condensation)、磊晶法(epitaxy)與液相合成法(liquid phase synthesis)等。以下將簡介並比較數種製備量子點方法的優缺點。

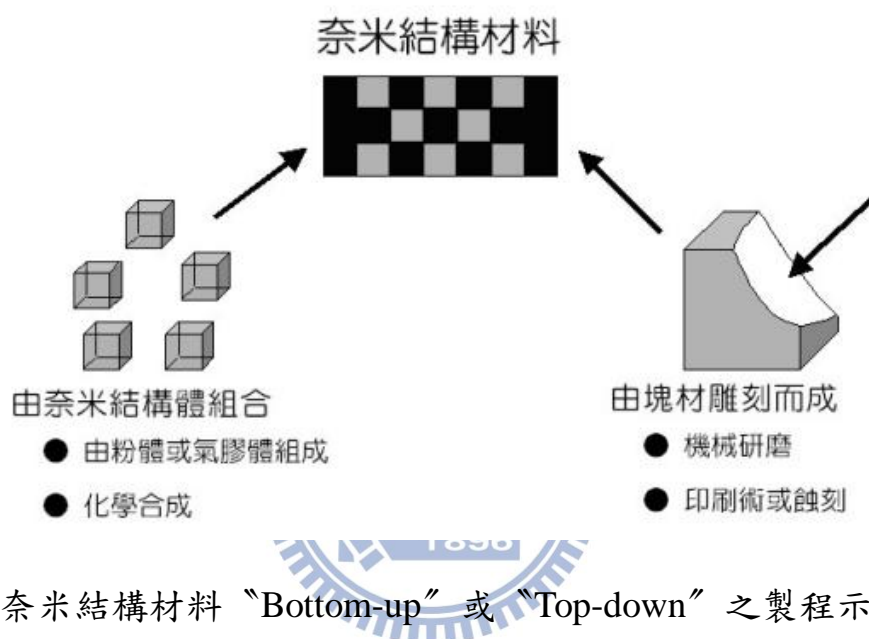


圖 1 奈米結構材料 “Bottom-up” 或 “Top-down” 之製程示意圖^[5]

1-3-1 機械研磨法

這是屬於 Top-down 製備固態粉體的方法，將塊材直接打碎研磨至奈米尺度，主要是利用高能球磨機在適當之氣體環境下，以強力的馬達轉動搖晃球磨罐，使耐磨、超硬之磨球強力撞擊原料粉末；藉由重複地粉碎、固結、再粉碎等過程，使原料粉體逐漸微細化，並達到組成均勻、粉碎之目的。此法的優點為製程設備需求簡單、產量大、成本低廉、材料不受限制，適用於製備顆粒狀分離的量子點。缺點是

粒子的形狀不規則，粒徑分布太廣，研磨過程中易產生雜質、氧化和應力，很難得到潔淨的奈米晶體表面，且材料亦受到磨球及球磨罐粉碎物的污染。

1-3-2 半導體製程之刻版術與蝕刻法

刻版術的製程中包括幾個主要的部分：(一) 塗佈光阻或電子束阻材於具量子井之樣品材料表面；(二) 透過具有特定圖案的光罩對阻材表面照光或以電子束直接掃描將特定圖案映照於阻材上，稱為曝光；(三) 曝光後加以顯影。其結果就是在樣品表面得到以阻材所形成的特定圖案。這些阻材將成為蝕刻用的遮罩，將特定圖案轉移到樣品基板上。至於蝕刻，是利用內含蝕刻反應物的化學溶液(濕式)或電漿(乾式)與樣品表面反應以去除未受遮罩覆蓋之材料。圖 2 為以刻版術配合蝕刻製作量子點的製程示意圖。此技術的優點為可得到粒徑均勻，如所要求圖案般整齊排列的量子點。其缺點則在於製程步驟繁複，所需材料種類眾多，且蝕刻容易造成表面能階，影響量子點性質。

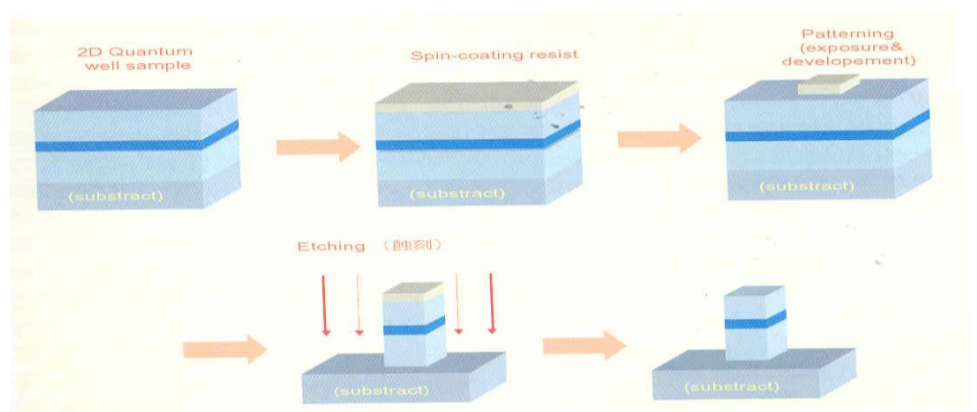


圖 2 刻版術配合蝕刻法形成量子點的示意圖^[5]

1-3-3 氣相凝結法

此為 Bottom-up 製備量子點的方法之一，其原理是在惰性氣體中，以熱阻絲加熱材料至熔點以上，使其蒸發，材料的蒸氣會在蒸鍍熱源的上方與惰性氣體碰撞損失能量凝結並成長，最後被液態氮冷卻捕集器所捕捉，並形成 3~20 nm 的晶體。本方法適用於單一元素的晶體製作，其優點為真空中之所得量子點表面較為純淨。缺點則是產率很低。

1-3-4 液相合成法

液相合成法是化學製程常用的方法。高溫高壓下在水溶液或蒸氣等流體中合成，再經分離和熱處理得到奈米粒子。此法的優點為可由濃度、溫度等條件的控制，得到高產率及尺寸均勻的產物，但由於在液相合成，所以會有許多未反應的單體及溶劑分子容易吸附在量子點表面，純化的過程也較繁瑣。

1-3-5 磊晶法之有機金屬化學氣相沉積

MOCVD 以高純度金屬化合物蒸氣於反應爐中加熱反應生成奈米材料。優點為可大量生產的能力，其缺點則成長方式需在較高溫度下且無法臨場觀察，對於摻雜濃度、薄膜厚度較難以控制。

1-4 奈米材料之應用與發展

奈米材料的結構與塊材相比發生了很大變化，顆粒細小到奈米數量級，可是材料的強度、韌性和超塑性等力學性能大為提高，並對材料的熱學、光學、磁學、電學等性能產生重要的影響。近年來，奈米材料之研究與應用如雨後春筍大幅成長，目前已經有廣泛的應用，可應用於高性能催化劑、超導材料、電池材料、發光材料、特殊塗料、磁記錄材料、感應材料...等經濟價值相當高的領域方面。還可應用在醫療上，例如：疾病檢測指示劑。奈米粒子微細結構使其對環境中的化學或物理指標的變化極為敏感，因此可對人體內的病原體作出早預測，若當腫瘤只有幾個細胞大小時就可以將其檢測出來，加以根除。

表 4 為不同性能之奈米材料的用途。

表 4 奈米材料之特性與用途^[9]

性能分類	特性與用途
力學性能	耐磨補強性、高強度、高硬度塗膜、陶瓷增韌性超塑性
光學性能	光學纖維、光反射折射、吸收光波隱形、發光材料
化學物理性能	研磨拋光、助燃劑、阻燃劑、油墨、潤滑劑
磁性	磁流體、磁記錄、永磁材料、磁儲存、智慧型藥物
電學性能	導電材料、電極、壓敏電阻、靜電遮蔽、超導體
化學催化	化學反應催化
熱學性能	耐熱材料、導熱材料、低溫燒結材料
感測性能	偵測濕度、溫度、氣體等感應材料
能源技術	電池材料、鋰電池、燃料電池儲氫材料
環保技術	空氣清淨、汙水處理、廢棄物處理
生技醫學	細胞分離染色、消毒殺菌、藥物載體、醫療診斷

1-5 葉酸簡介

葉酸的實際化學名稱是蝶酸單麩胺酸 (pteroylmonoglutamic acid)，因葉酸已被用慣了，故現在均稱此維生素為葉酸 (Folacin 或 Folic acid)。葉酸是一種橘黃色的結晶粉末物質，無味無臭，不溶於酒精、乙醚或其他有機溶劑中，僅一部份溶解於熱水中。純的葉酸是由三部份成分所組成，左邊是為蝶酸 (pteridine)，中間是對氨基苯酸 (para amino benzoic acid--PABA)，右邊是為麩胺酸 (glutamate acid)。葉酸的結構中有一個主要的 amide 與二個 carboxyl groups。這兩個 carboxyl groups 分別為 α -carboxyl group 和 γ -carboxyl group。而因 α -carboxyl 附近空間的影響，較不易與其他分子鍵結，故一般反應皆以高親和力 γ -carboxyl 為活化的對象。圖 3 為葉酸的結構。^[10]

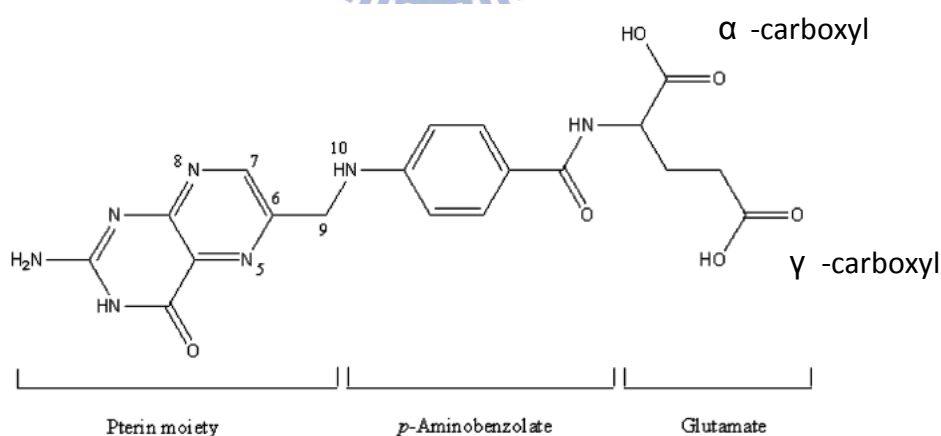


圖 3 Folic acid 的分子結構^[10]

若結構中右邊的麩胺酸被其他結構取代後，此維生素的功能即喪失掉。

葉酸在中性是較為穩定的，然在酸性液體中就不甚穩定，同時對光亦

很敏感，故要用褐色的玻璃罐子包裝。

葉酸是水溶性的維他命，也稱為維他命 Bc 或 M，是維他命 B 群的一種。葉酸是製造紅血球不可缺的物質，也會幫助蛋白質的代謝作用。妊娠期的婦女需要加倍的量，以幫助嬰兒神經系統的成長，而且在受孕之前補充大量的葉酸效果會更好。葉酸在核酸 (DNA 和 RNA) 的製造上扮演重要的角色，也是細胞增殖上不可少的物質。

1-6 太陽能電池之定義與原理

太陽電池(Solar Cell)是一種能量轉換的光電元件，他在經由太陽光照射後，可以把光的能量轉換成電能。從物理學的角度來看，有人稱之為光伏電池(Photovoltaic，簡稱 PV)。第一個太陽能電池是在 1954 年，由美國的貝爾實驗室做出來的。貝爾實驗室是電話公司旗下的實驗室，當時很多偏遠地區沒有電，當然就不能使用電話，所以貝爾實驗室首次研發能將光能轉換成電能的半導體元件-太陽能電池，其基本構造是運用 P 型與 N 型半導體接合而成的。半導體最基本的材料是「矽」，它是不導電的，但如果在半導體中摻入鋁或磷等元素，就可以做成 P 型(電洞)與 N 型(自由電子)半導體，當太陽光照射時，光能將矽原子中的電子激發出來，而產生電子和電洞的對流，這些電子和電洞均會受到內建電位的影響，分別被 N 型及 P 型半導體吸引，而聚集在兩端。此時外部如果用電極連接起來，形成一個迴路，這就

是太陽電池發電的原理。圖 4 為太陽能電池結構示意圖。

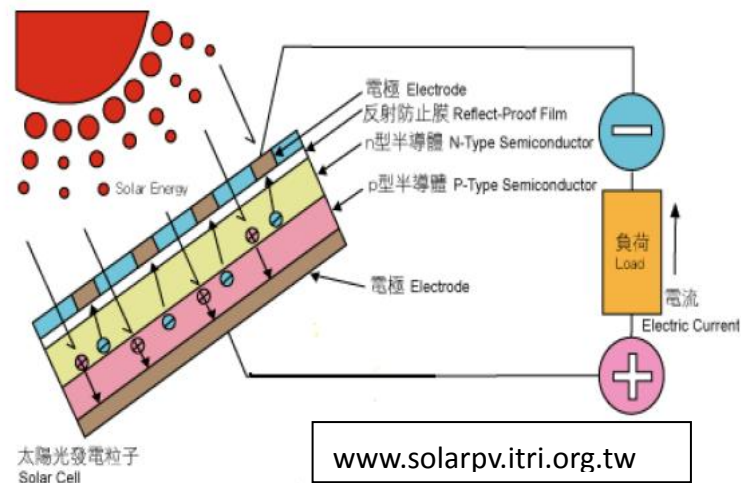


圖 4 太陽能電池結構示意圖

為了正確評估太陽電池效率則必須了解太陽電池運作時所涉及重要物理參數之意義，特加以簡介如下：^[11]

1. 最高輸出功率 (P_m)

一個太陽能電池可在不同電壓(V)與電流(I)之下操作，最高輸出功率可定義為「當光轉換成最高最大電能輸出時之功率(P_m)」，其中 $P_m = V_m \times I_m$ 。其中 V_m 、 I_m 分別為在最高輸出功率時的電壓與電流。電力多寡的產生不只受到能量轉換效率的影響，也與日照的程度及太陽電池板的面積有關。為了有效地比較不同太陽能電池，我們必須在相同的標準狀態下去測試太陽電池。國際的公用量測標準，是採用以下的測試條件：

- (1) 使用 1000 W/m^2 的日照輻射度(irradiance)。

(2) 使用 AM1.5 的固定太陽輻射光譜大小(亦即固定的光源種類)。

(3) 測試溫度為攝氏 25°C。

2. 能量轉換效率 (Energy conversion efficiency, η)

能量轉換效率可判別一個太陽電池性能的好壞，其定義為進入太陽電池之太陽輻射光能量(P_{in})與太陽電池的輸出電能(P_m)的百分比，可由以下的計算公式表示之。

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_m \times I_m}{A_c \times E} \times 100\%$$

其中 E 為標準條件下之日照輻射量(Watt/m^2)， A_c 為太陽電池面積。愈高的轉換效率，代表著更多的電力可被產生。由於不同的材料可以吸收的太陽光源之光譜能量不同，所以用來製作太陽電池的材料種類，是決定能量轉換效率大小的一個重要因素之一。

3. 填充因數 (Fill Factor, FF)

一般定義為「最高輸出功率(P_m)除以開放電壓(V_{oc})與短路電流(I_{sc})之乘積」，他是用來定義太陽電池整體行為的參數。

即：

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{\eta \times A_c \times E}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

下圖 5 為太陽電池之電壓-電流特性圖 (I-V curve)，圖中曲線為在受日光照射時的電流與電壓曲線。填充係數 FF 代表著圖中黃色四方形

面積相對於藍色四方形面積之比率。填充係數是一個小於 1 且沒有單位的數值，不會因為溫度和日照率的改變而產生變化。

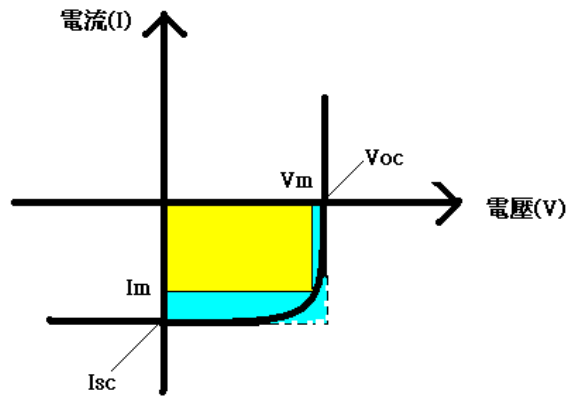


圖 5 太陽電池之電壓-電流特性圖 (I-V curve)

我們可將能量轉換效率(η)重新以三個重要參數，開路電壓 V_{oc} 、短路電流 I_{sc} 、填充係數 FF，重新表示成：

$$\eta = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

4. 量子效率 (Quantum efficiency, QE)

當光線照射到太陽電池表面時，有多少比率的光子可有效的轉換為電子-電洞對。它通常是在不同波長範圍下，來量測元件在每個光子能量下的效率。

1-7 太陽能電池之種類

目前太陽能電池的種類繁多，若依材料種類來區分，可分為單晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)、三五族(如:砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP))、二六族

(如:碲化鎘(CdTe)、硫化鎘(CdS)、硒化銅錐(CuInSe₂))等，目前全球所生產的太陽能電池有 90 % 以上是使用結晶矽，只有大約 10 % 是使用薄膜技術。表 5 比較不同太陽能電池種類與市場佔有率及模組轉換效率。

(1) 單晶矽太陽能電池

在單晶矽的材料中，矽原子具有高度的周期性排列、同方向性，此種單晶結構具有較少的晶格缺陷，發電力與電壓範圍廣，轉換效率高，使用年限長，比較適合於發電廠或交通照明號誌等場所的使用。

(2) 多晶矽太陽能電池

多晶矽是指材料由許多不同排列方向的單晶所構成，在晶粒與晶粒之間便會存在著原子排列不規則的界面，稱為晶界。由於晶界缺陷的影響，使得多晶矽的轉換效率比單晶矽來的小。不過，簡單的製程和低廉的成本是它的最重要特色。所以，在部分低功率的電力應用系統上，便採用這類型的太陽能電池。

(3) 非晶矽太陽能電池

非晶矽的原子排列是非常鬆散而沒有規則的，不像結晶矽具有一定的規則性，大部分的矽原子傾向和其他 4 個矽原子鍵結，但無法維持長距離的規則性，因此含有大量的鍵結缺陷，例如：懸浮鍵。非晶矽通常具有非常類似玻璃的非平衡態結構，早期非晶矽一直被視

為絕緣體，直到 1974 年才有學者發現非晶矽可用在 PV 元件上。非晶矽的優點在於其對可見光譜的吸光能力很強，約比結晶性高 500 倍，所以只需要薄薄的一層即可有效地吸收光子能量；主要的缺點是材料劣化現象嚴重，造成轉換效率大幅降低，經過多次改善後壽命雖獲提升，但也僅達 6~9 % 的轉換效率，較常用於消費性電子產品。

(4) 半導體化合物太陽能電池

1990 年之前，矽基材料製造與取得比較容易，太陽能電池的材料是以矽基的單晶矽、多晶矽與非晶矽為主，一般僅能達到約 13~16 % 的能量轉換效率，限制了在太空衛星上的應用。三五族或二六族化合物太陽能電池因為具有直接能隙與高光吸收係數，可藉由不同的薄膜生長技術沈積在基板上，因其最高可以達到 30 % 左右的轉換效率，特別適用在太空衛星的能源系統上。

(5) 染料敏化太陽能電池

除了矽及半導體太陽能電池之外，染料敏化太陽能電池是由多孔性 TiO_2 材料所製成的， TiO_2 是白色油漆的材料，所以很便宜。但是因為二氧化鈦只會吸收紫外線波段的光，無法利用可見光來發電，所以利用染料來當吸收光介質也就是光敏劑，用來吸收可見光。此種光電化學反應做製造的太陽能電池在最近也被廣泛的研究。傳統的半導體太陽能電池，光的吸收與電荷的傳送幾乎是同時進行，而染料敏

化太陽能電池卻是分段式，在染料上激發電子的同時，並不會在價帶上產生電洞，因此染料敏化太陽能電池不會有永久性的化學變化。在染料敏化太陽能電池中，電解質扮演很重要的角色，在光電極與輔助電極之間提供電荷，而且藉由不同有機染料敏化劑，呈現不同且約10%左右轉換效率。染料敏化太陽能電池最大的優點就是低製造成本、製造技術簡單，缺點就是封裝過程中必須避免電解質滲漏或溶劑揮發。

表 5 比較不同太陽能電池種類與市場佔有率及模組轉換效率

太陽能電池種類		半導體材料	佔有率	模組轉換效率
矽(silicon): 目前太陽光電系統中應用最為廣泛之材料	結晶矽太陽電池	單晶矽(Si)	83%	12~20%
		多晶矽(Si)		10~18%
	非晶矽太陽電池	Si、SiC、SiGe、SiH、SiO	4%	6~8%
半導體化合物 (Compound): 應用於太空及聚光型太陽光電系統	單晶化合物太陽電池	GaAs、InP	10%	18~30%
	多晶化合物太陽電池	CdS、CdTe、CuInSe ₂		10~12%
染料敏化太陽能電池: 應用於有機太陽電池，尚屬研發階段		TiO ₂	-	1%以下

第二章 文獻回顧與研究動機

2-1 二六族量子點之製備方式

量子點是一種零維的奈米晶體結構，其中內部電子在三維空間受到量子侷限效應的影響，形成了類似原子的不連續能階，這種物質又被稱之為「人工原子(artificial atoms)」。^[5]

量子點吸收能量較高的光波後產生能階躍升，當電子從高能階的狀態降低到低能階的狀態時，會發射出波長較長的光。各種不同材質與不同尺寸的量子點，具有不同能帶，在被光激發後所放射的螢光顏色也不同，如圖 6 所示。

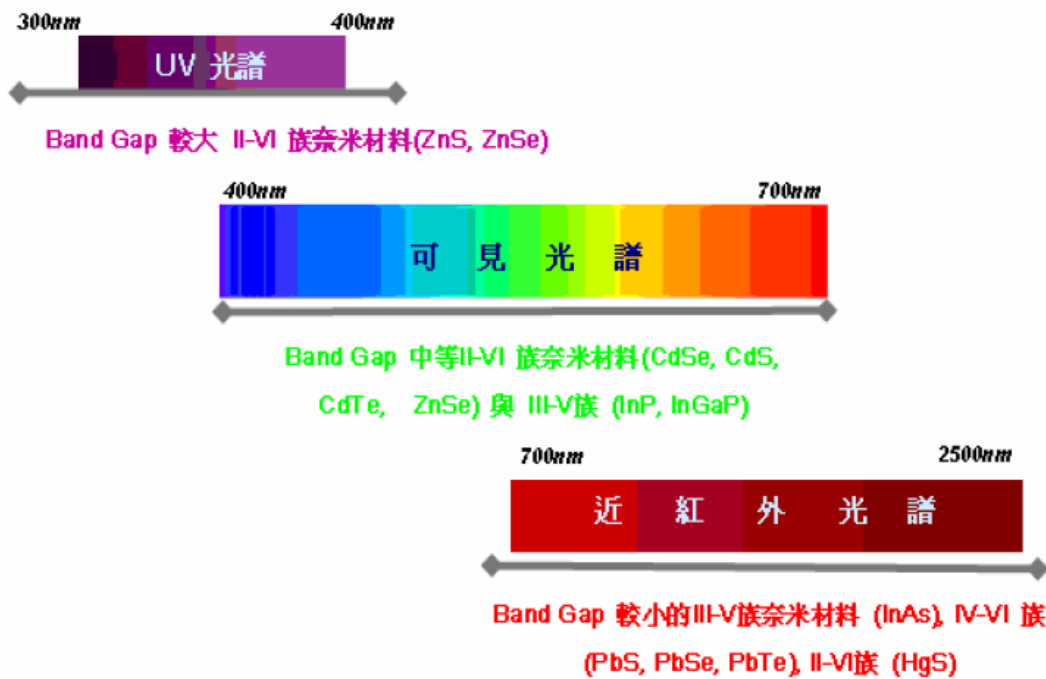


圖 6 各式量子點之螢光光譜圖^[12]

II-VI 族的量子點如 ZnS、ZnSe，激發後會發出紫外光。II-VI 族的 CdSe 與 III-V 族的 InP 等激發後發出可見光，而 III-V 族的 InAs 與 IV-VI 族的 PbS 則會發射紅外光。這些不同的量子點發射不同的螢光光譜，主要原因為其能階大小不同而產生這種差異。量子點的能階越大所產生的光譜波長越短，能階越小所產生的光譜波長則越長。
[12]

奈米晶或量子點的製備早期是利用膠體化學法，以合成 II-VI 化合物的半導體奈米粒子為主。1993 年，摩利 (Murray) 等人藉由高溫裂解有機金屬前驅物二甲基鎘，合成溶於有機溶劑的量子點^[13, 14]，並藉由反應時間及溫度控制以調控粒子的大小^[13, 14]及形狀^[15-17]。反應過程中若加入高沸點表面活性劑，透過吸附及脫附過程達到對量子點的包覆及穩定作用。一般所使用的表面活性劑熔點低、沸點高，具有長碳鏈，在高溫下能夠穩定存在，因此能減緩晶核的快速成長。摩利等人製得的量子點粒徑分布範圍約為 5%，螢光量子效率約為 5~10%，被視為合成硒化鎘奈米量子點的基礎。但在製程中使用了相當危險的前驅物二甲基鎘，昂貴有劇毒且在室溫下不安定，因此其發展性受到限制。1994 年莫司 (Mews) 等人^[18]提出「殼核結構」的量子點，利用膠體化學合成法在量子點表面上修飾單層或複層的有機或無機化合物（如硫化鋅、硒化鋅等）。這方法可限制能量激發的途徑，降低

非輻射性的能量損失，因而提高光化學穩定性。另一方面，也可降低晶格不匹配的問題，並增加量子點發光效率。1996 年埃斯 (Hines) 等人^[19]利用硒化鎘量子點為核，在核的外層修飾上一層硫化鋅形成殼核結構的奈米量子點。這種硒化鎘／硫化鋅奈米量子點的螢光效率，比原本的硒化鎘奈米量子點提高了 6 倍，他們並利用螢光光譜峰值波長紅移的實驗結果鑑定殼核結構的形成。2001 年彭 (Peng) 等人^[16]選用穩定性較高且毒性較低的氧化鎘做為二價鎘離子的前驅物，成功取代高環境影響性的二甲基鎘，與具更強配位基的 hexylphosphonic acid (HPA) 或 tetradecylphosphonic acid (TDPA) 在高溫下產生無色的錯合物 Cd-HPA/Cd-TDPA，接著加入溶於 TBP 中的 Se，即可製備出 CdSe 量子點，這種方法相當簡單且有再現性，可以大量生產。為了提升量子點的品質，Peng 研究團隊^[20]成功發展利用多種 Cd 前驅物與其對應之錯合試劑製備奈米粒子，如 Cd(Ac)₂-SA (cadmium acetate-steric acid)、CdO-SA (cadmium oxide-steric acid)、CdO-LA (cadmium oxide-lauric acid) 與 CdCO₃-SA (cadmium carbonate-steric acid) 等多種有機錯合性反應系統，合成法的突破開啟了量子點製備的新里程碑。^[21]

2-2 量子點之表面修飾

由於奈米晶體具有很高的比表面積，所以表面積在奈米晶體的電子和光學性質上扮演重要的角色，晶體表面可提供發生非輻射波再結合的位置，如果利用其他包覆劑取代原本表面的包覆，則會改變發光效率和抑制或增加缺陷的放光。為了使發光效率提高，必須在奈米粒子表面包覆無機或有機材料，以消除表面位置的中間能隙。

2-2-1 無機物表面修飾

核殼結構即為無機修飾之實例，利用殼與核材料之能隙的差異，利用能隙較高的材料作為殼，而能隙較低的材料作為核，使多數電子可以被侷限在能隙的邊緣，降低電子因為穿隧或缺陷所造成的損失，來提升量子效率^[22]，這種殼核結構的表面改質方法發展相當多樣化，迄今已經被報導的殼核系統包括 CdSe/CdS^[23, 24]、CdSe/ZnS^[25]與 CdSe/ZnSe^[26]等幾種，可有效改善放光效率。圖 7 為 CdSe 核結構與 CdSe/ZnS 核殼結構之能隙示意圖。^[27]

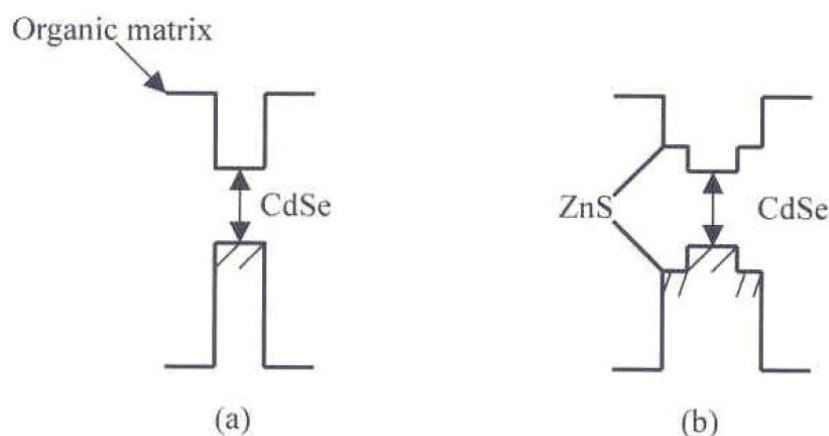


圖 7 為 CdSe 核結構與 CdSe/ZnS 核殼結構之能隙示意圖^[27]

2-2-2 有機分子表面修飾

除了無機表面修飾以外，也有有機表面鈍化 (organic surface passivation)，以液相磊晶 (liquid-phase epitaxy) 方法合成奈米微粒，需要適當的穩定劑以穩定奈米粒子，此界面活性劑之包覆為有機分子表面修飾，有機配位基如: thiopyridines^[28] 和 thiolates^[29]，都能減少表面缺陷而增加放光效率，加上表面有機分子的立體障礙和分子間的斥力影響，使得奈米粒子不會產生凝聚現象。如果粒子裸露沒有被完整包覆會造成晶體堆疊錯誤 (stacking faults)，並形成缺陷，晶體缺陷發光為源自於額外能階的產生，其為表面裸露的原子所提供。以 CdSe 量子點為例，是由 Se 提供，因為傳統使用的界面活性劑對 Cd²⁺ 有較強的吸附能力，故 Se 常為裸露狀態。

2-3 量子點之應用範圍

螢光材料是「照明」與「顯示」裝置的關鍵材料，其於光電領域上的技術與應用已經相當的成熟。螢光材料就發光波長而言，其應

用可由可見光 (Visible light) 波段，拓展至紫外線 (UV) 與紅外線 (IR) 的範圍，並涵蓋 LED 照明、光偵測器、與太陽能電池、雷射材料、電子材料、複合材料、催化活性觸媒及生物應用等不同的應用領域。微米級螢光粉雖然應用方便，但存在著激發波長較短、光散射嚴重、製程繁複且溫度高等缺點，因此現今奈米級的研究發展相當蓬勃，也因為量子點是一種粒徑小於 10 nm 的半導體奈米級材料顆粒，可減少光散射，且既寬又連續的激發波，可用單一波長的雷射激發出多種不同波長的光，此外又具有量子侷限效應，經由控制粒徑大小調整放光的波段，故可應用的範圍很廣。

2-3-1 在生物顯影之應用

量子點會隨著粒徑大小和組成調控其放光由紫外到紅外光的位置，具有獨特的光學和電的性質、放光的區域較窄且對稱、較長的史托克位移 (Stokes shifts)、較高的量子效率、光學穩定性好。量子點具有與生物識別的分子鍵結之能力，例如：胜肽鍵、核酸、抗體、小分子配體等，並可應用在針對性的螢光探針。^[30] 加拿大癌症協會公布 2012 年癌症統計報告說，癌症仍是加拿大首要疾病死亡原因，若可以早期的發現並有效的治療，將會是癌症患者的一大福音。由於葉酸在人體內製造所需的能量及紅血球，同時是細胞生長必備因子，當腫瘤為不正常增生以及分裂時，需要大量養份，因此許多癌細胞表面

會有過度表現的葉酸受體 (Folate receptor, FR)，使得葉酸對癌細胞具有高度的專一性。

當量子點鍵結特定蛋白質或官能基後，導入生物體內，因葉酸具有特異之選擇性，會在生物體內經過擴散之效應，與細胞內之特定結構分子形成鍵結，經照光後，此半導體奈米晶粒會具發光特性，而顯示出特定分子細胞所在位置，此即為半導體在生物標籤(biological labeling)上之應用，此一功能可用於快速並有效偵測癌細胞之存在，對於生醫之貢獻甚鉅。^[31]若要將量子點應用在生物顯影上，則必須具備有較少毒性、較佳的化學穩定性、良好的生物相容性..等。

在 2010 年 Preethi Suriamoorthy 等人^[32]提出利用 CdTe 量子點與葉酸鍵結，並應用在癌細胞的標記上。在結合的過程中，必須先添加 EDC 【N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride】和 NHS (N-Hydroxysulfosuccinimide sodium salt)做為偶聯劑，當量子點與 EDC 活化之後，才可以加入葉酸來使之反應。圖 8 為 CdHgTe 量子點與葉酸鍵結之機制^[30]。

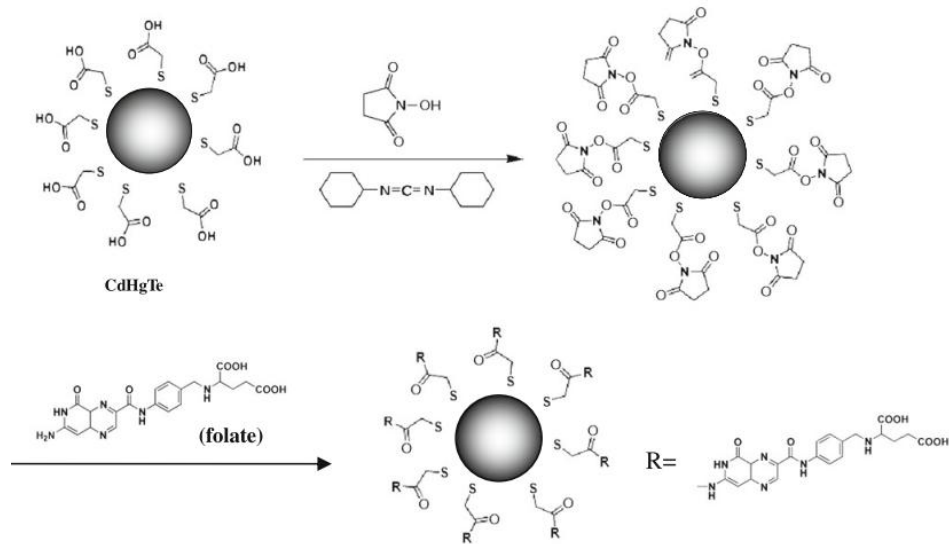


圖 8 為 CdHgTe 量子點與葉酸鍵結之機制^[30]

若要鑑別葉酸是否有與量子點鍵結，則可從 FT-IR 光譜得知是否有胺基的訊號，大約會落在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的範圍。由於量子點與葉酸鍵結後，會降低其溶液的 pH 值，故可能會造成量子點表面的缺陷和電荷下降，而使發光的強度減弱。圖 9 為 AgInS₂-ZnS 量子點和葉酸鍵

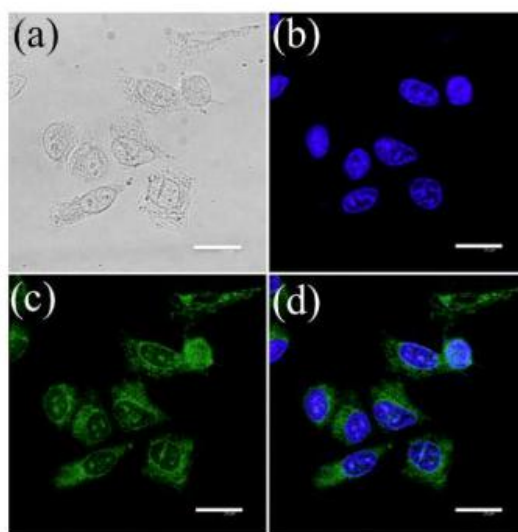


圖 9 為 AgInS₂-ZnS 量子點和葉酸鍵結後並與人類肝癌細胞(HepG2 cell)結合的顯影圖^[33]

結後並與人類肝癌細胞(HepG2 cell)結合，利用共軛焦顯微鏡(Confocal Microscope)做的顯影圖。^[33]

2-3-2 在太陽能電池之應用

潔淨能源的最佳選擇就是太陽能，太陽能既是一次能源，又是再生能源。它的資源豐富，既可免費使用，又無需運輸，對環境沒有任何汙染。太陽光照射地面一小時，即可供人類使用一年。在油電雙漲的社會中，若在家裡裝設太陽能電池，除了提供家內 20 年所需的電力外，還可以將多餘的電力供台電高價回收(一度約 8 元)，投資報酬率約 10%，故可持續研發新技術和材料，提高太陽能電池的效率，以建立太陽能產業與環保新契機。

在太陽能電池中，主要有兩種方式可以減少表面反射，達到抗反射的效果，提升太陽能電池效率，如下所述：

1. 設計奈米結構：利用空氣與材料之間的折射率差異，並有助於入射光對於元件的進入與取出，奈米結構折射率具有空間中的漸變特性，而不會在界面處產生顯著反射，藉以提升太陽能電池的光電轉換效率。
2. 塗上抗反射膜層：一般常用的抗反射層為氧化矽(SiO_2)、氮化矽(Si_3N_4)、氧化鈦(TiO_2)。在太陽能電池表面製備一層抗反射層以增加入射光之光子量，進而使得照光產生之電子電洞對增加以提升

光電流，亦提高太陽能電池轉換效率。

在 2011 年 Xiaodong Pi 等人^[34]提出利用旋轉塗佈法將矽量子點 (Silicon-quantum-dot) 均勻塗佈在太陽能電池表面，而可以改善其太陽能電池之效率。圖 10 為太陽能電池表面旋轉塗佈 Si-QD film 後的示意圖。機制如下：①：入射光，②：穿透到太陽能電池，③：藉由 Si-QD film 反射，④：利用 Si-QD 來吸收，⑤：短波長的部分被 Si-QD 吸收，放出紅光。

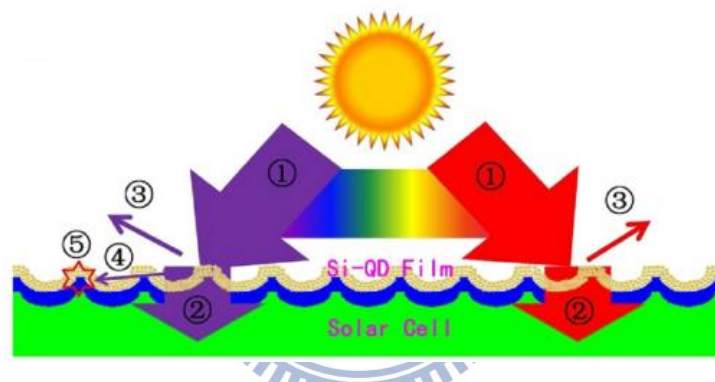


圖 10 在太陽能電池表面旋轉塗佈 Si-QD film 後的示意圖^[34]

Si-QD 能夠將波長較短的光下轉換至長波長的放光 (例如:紅光)，故可提升太陽光短波長的量子效率。可由此篇結果發現，塗佈 Si-QD 後，短路電流增加了 2.3 %，也提升了 EQE。由於 Si-QD 在 500nm 以內有吸收，故可看出太陽能電池在 UV 波段下，反射也減少了三分之一，這都有助於增強太陽能電池的表現。圖 11 為 I-V curve 與 EQE 結果。^[34]

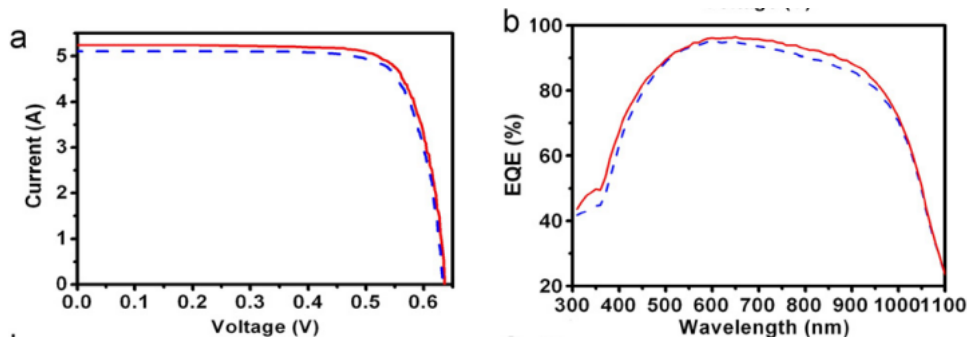


圖 11 典型矽太陽能電池 I-V curve 與 EQE 之結果^[34]

當光敏性半導體材料受到太陽光照射時，大量的電子伴隨而生，在外加電場作用下，電子移動而產生電流。控制所合成奈米微粒之粒徑，可加以調變能隙值達到吸收光之最佳狀態以產生高效率之能源。

2-4 研究動機

傳統的有機相高溫合成的量子點雖然量子效率高，但是對反應條件的要求也較嚴苛，如：無氧條件，嚴格的控制反應溫度，得到的量子點後還要對其表面進行水溶性修飾，粒子在這修飾的過程中易發生團聚現象，降低粒子螢光效率，而且製備過程中使用大量的有機物，易造成環境汙染。水溶性量子點發展至今已可合成出高螢光量子效率，並使用微波加熱取代傳統的迴流製備，可大大縮短合成出量子點所需的時間。與有機相合成相比，水溶性量子點合成具有操作簡單、成本低、毒性小等優勢，而且無需進一步的表面修飾，即可應用在生物醫學領域上。

本研究總共分為兩個部分，第一個部份使用微波輔助水熱法合

成 CdTe 量子點，利用 Na_2TeO_3 做為 Te 的前驅物，分別使用 GSH (L-Glutathione reduced)、TGA (Thioglycolic acid) 做為包覆劑，藉由改變 Cd 與 Te 的比例、微波加熱時間的長短、pH 值調控，以期得到放光由黃綠到橘紅色且粒徑大小不同的 CdTe 量子點，本論文並探討其二種不同包覆劑之光學特性。由於 GSH 包覆劑本身結構中有胺基與羧酸，故將其合成出來的量子點應用在生物顯影上，是很好的選擇。奈米材料製備與性質研究的迅速發展，為其在生物科技 (bio-technology)、醫學診斷與治療方面的應用奠定了良好基礎。

由於量子點目前遇到最大缺點就是 blinking (閃爍) 的問題，意思是說當量子點被激發後，電子會在 ns 時間內回到基態，並以發光形式釋放出能量，但也有可能因為量子點表面缺陷，而將電子 trap (捕捉) 住，並停留 ms 到數秒的時間，使樣品無法產生螢光。故第二部份會利用 MSA (DL-Mercaptosuccinic acid) 做為包覆劑，將所合成的 CdTe 量子點加入 TEOS (Tetraethyl orthosilicate) 進行表面修飾，形成 CdTe/SiO₂ Core-Shell QDs，可增加量子點的穩定性。由於結晶矽電池易吸收紫外光波段，導致試片表面易形成電子電洞對，但因距離 *p-n* 界面太遠，然而使電子電洞再結合，導致效率變差。故可將修飾過的量子點均勻旋轉塗佈在矽太陽能電池上，利用量子點本身吸收紫外光波段，轉移成可見光，並進入元件內部 *p-n* 界面所利用，以探討其量

子效率、I-V curve 和反射率是否產生變化。



第三章 研究方法

3-1 實驗藥品

1. 硝酸鎘 (Cadmium nitrate tetrahydrate, 98%)

分子式： $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

分子量：308.48

CAS Number：10022-68-1

製造商：Acros

2. 亞碲酸鈉 (Sodium tellurite, -100mesh, 99%)

分子式： Na_2TeO_3

分子量：221.58

CAS Number：10102-20-2

製造商：Aldrich

3. DL-Mercaptosuccinic acid (MSA, 99%)

分子式： $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$

分子量：150.15

CAS Number：70-49-5

製造商：Acros

4. 穀胱甘肽 (L-Glutathione reduced, GSH)

分子式： $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$

分子量：307.32

CAS Number：70-18-8

製造商：Sigma

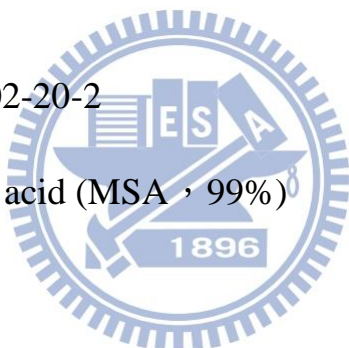
5. 巯基乙酸 (Thioglycolic acid, TGA, 97%)

分子式： $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$

分子量：92.12

CAS Number：68-11-1

製造商：Alfa Aesar



6. 硼氫化鈉 (Sodium borohydride, powder)

分子式：NaBH₄

分子量：37.83

CAS Number：16940-66-2

製造商：Aldrich

7. 氨水 (Ammonium solution, 28%)

分子式：NH₄OH

分子量：17.03

CAS Number：1336-21-6

製造商：SHOWA

8. 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide, Pellets)

分子式：NaOH

分子量：39.99

CAS Number：3722-01

製造商：J.T.Baker

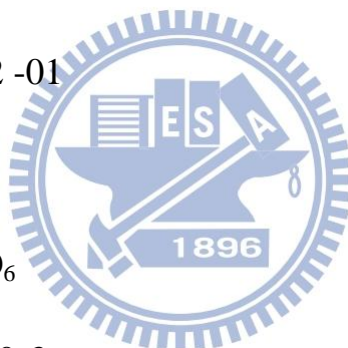
9. 葉酸 (Folic acid)

分子式：C₁₉H₁₉N₇O₆

分子量：441.4

CAS Number：59-30-3

製造商：Sigma



10. N-Hydroxysulfosuccinimide sodium salt ($\geq 98.5\%$, powder) (NHS)

分子式：C₄H₄NNaO₆S

分子量：217.13

CAS Number：106627-54-7

製造商：Aldrich

11. N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC)

分子式：C₈H₁₇N₃ · HCl

分子量：191.7

CAS Number：25952-53-8

製造商：Sigma

12. 嗎啉乙磺酸 MES hydrate (4-Morpholineethanesulfonic acid)

≥99.5% , powder)

分子式： $C_6H_{13}NO_4S \cdot x H_2O$

分子量：195.24

CAS Number：4432-31-9

製造商：Sigma

13. 四乙氧基矽烷 TEOS (Tetraethyl orthosilicate , 98%)

分子式： $SiC_8H_{20}O_4$

分子量：208.33

CAS Number：78-10-4

製造商：Aldrich

14. 二甲基亞砜 DMSO (Dimethyl sulfoxide , 99.9%)

分子式： C_2H_6OS

分子量：78.13

CAS Number：67-68-5

製造商：J.T.Baker

15. HeLa 癌細胞

16. 單晶矽太陽能電池 (面積為 7.14 cm^2): 工研院所提供

17. 市售 CdSe/ZnS core shell QDs

來源: Aldrich

濃度: 5 mg/ml in toluene

SIGMA-ALDRICH

ALDRICH

Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs (SG), Switzerland
Tel: +41 81 755 2511 Fax: +41 81 756 5449

Certificate of Analysis

Product Name: LUMIDOT™ CDSE/ZNS
640, core-shell type quantum, 5mg/mL in toluene
Product Number: 694606
Product Brand: Aldrich
Molecular Formula:
Molecular Mass:
CAS Number:

TEST	SPECIFICATION
APPEARANCE (COLOR)	DARK RED
APPEARANCE (FORM)	LIQUID
LUMINESCENCE	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS
EMISSION MAXIMUM	635 - 645 NM
REMARKS ON LUMINESCENCE	FULL WIDTH HALF MAX ≤ 40 NM ABSORPTION MAX NM QUANTUM YIELD ≥ 30 %

LOT BCBD2004 RESULTS
DARK RED
LIQUID
CORRESPONDS
639 NM
FULL WIDTH HALF MAX 39 NM
ABSORPTION MAX 614 NM
QUANTUM YIELD 34 %

3-2 儀器設備與原理

1. 微波加速反應系統 (Microwave accelerate reaction system, MARS)

由美國 CEM 公司製造，微波系統操作在 2450-MHz 頻率，最大輸出功率為 400 W，可根據化學反應的類型選擇適當的反應瓶組，最高反應溫度可達 240°C。

本實驗選擇使用 XP-1500 plus 反應瓶組進行化學合成，瓶身為鐵氟龍材質，體積為 100 mL，瓶組最高壓力達 1500 psi，最高溫度達 240°C，配有光纖溫度感測器控制反應溫度。

2. 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrometer, PL)

由美國 Jobin Yvon Instrument S. A. Inc. 公司所製造 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，配置 450 W 氬氣與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1,000 nm。

光致發光 (PL) 光譜是以大於材料能隙的激發光能量照射在樣品上，對半導體材料而言，在吸收此激發光能量後，價帶中的電子會被激發至導電帶中，在價帶上則產生一電洞，形成一電子-電洞對，由於庫倫力的吸引，會使電子-電洞對以激子的形式存在。在沒有外來光子的情形下，激子具有一定的生命期，電子和電洞可能經由下列幾個不同過程進行結合而放出螢光，如圖 12^[12]：

1. 導帶電子與共價帶電洞再結合（如機制 A 所示）
2. 形成自由激子的再結合。也就是藉由庫倫作用力，電子和電洞束縛在一起（如機制 B 所示）。
3. 電子-電洞伴隨著聲子的自由激子再結合躍遷（如機制 C 所示）
4. 施子(donor)的電子與共價帶電洞再結合躍遷（如機制 D 所示）。
5. 導帶電子與受子(acceptor)電洞在結合躍遷（如機制 E 所示）。
6. 施子的電子與受子的電洞在結合躍遷（如機制 F 所示）

能隙的雜質態而放出螢光。但是這一類的躍遷所釋放的螢光能量比能隙小很多。

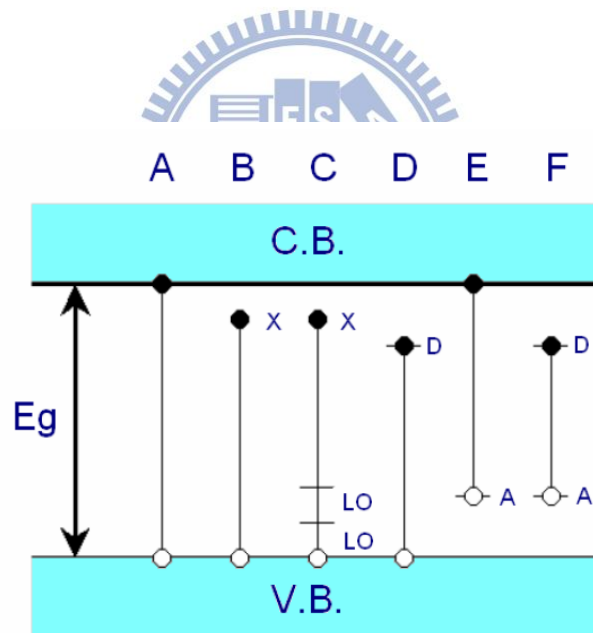


圖 12 能帶邊緣光激螢光過程^[12]

光致發光光譜可以顯示出材料的優劣性，例如：樣品的不均勻度、雜質分布以及缺陷 (defects) 等。一個較理想的晶體，其光致發光光譜是呈現半高寬較窄、峰值較尖銳的曲線。

3. 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

由日本 Hitachi 所製造，其型號為 U-3010，可掃描波長範圍 190 nm 到 1000 nm，由分析物對光之穿透度，帶入 Beer's law 測分析物之吸收光譜。

原理是利用鎢絲燈及氬燈做為光源，分別可發出可見光與紫外光，經濾光鏡調整再聚焦通過單光鏡，得到單一且特定波長的光線，光線通過樣品後射入偵測器，經由光電管將光能轉換為電器訊號，再經傅立葉轉換，即可得知相對於參考樣品，待測樣品的吸收或穿透光譜，由光譜的吸收峰比較便可計算出待測物的濃度高低。

4. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy)

此型號為: Nicolet Avatar 320，可掃描波長範圍 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 。紅外線的能量與分子的振動與轉動能階同級，當紅外線的頻率與分子自然振動的頻率相同，就會發生能量淨轉移，產生吸收，當入射的紅外線被吸收，會再圖譜出線吸收峰，並判斷可能存在的官能基。

傅立葉轉換紅外線光譜儀的原理與傳統的 IR 相同，但功能較佳，優點包括: (1)訊號對雜訊比高。(2)能量輸出大。(3)分析時間短，良好的光譜圖能在數秒內得到。(4)有高解析度 ($<0.1\text{ cm}^{-1}$)、高準確性和頻率再現性等。

5. 共軛焦顯微鏡 (Confocal Microscope)

共軛焦 (confocal) 一詞，是形容光源在接物鏡所形成的焦點，和光電倍增管 (photomultiplier tube) 所偵測到的一小光點，是來自相同的物鏡焦點，也就是照明點與探測點在光學成像上共軛。利用通過光學針孔光圈 (pinhole) 蒐集來自樣品聚焦面的光，將非同一聚焦面的光排除於光學針孔光圈外，所形成的影像我們簡單的稱為共軛焦點影像。

共軛焦顯微鏡所看到的影像只是一個極小的亮點，而不是如傳統顯微鏡所看到的二維空間影像；利用共軛焦顯微鏡內建的掃描器，可將影像由很多點組成線，很多線組成面，取得由點厚度所組成的單一平面影像稱為光切片 (optical sections)。光切片配合電腦輔助運算處理，可呈現出兼具高解析度和低背景雜訊的二維空間相片；或將多張同平面不同螢光探針的相片重疊，可研究其相對部位的關係；或由一系列不同平面的相片，可組合成三維空間的立體影像；再加入時間因子，可創造出動態的 4D 影像。

6. X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

為德國 Bruker AXS 所製造，型號為 D8Ad 之 X 光繞射儀，把材為銅靶，功率為 2.2 KW。光源產生之原理隙利用 40 KV 的操作電壓，加速後的電子撞擊銅靶激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生

波長為 1.5405 \AA 的 X 射線。量測時，操作電流為 40 mA，掃描範圍在 2θ 值為 10 至 80 度，掃描模式為 $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 20 度。

當高速電子撞擊金屬靶材所產生的 X 射線照射在具有晶體結構的分析物時，X 射線會產生繞射現象，而在特定角度產生訊號，藉由這些訊號可以得知晶體結構和晶格常數，得到的圖譜可利用 JCPDS 資料庫進行比對，來確定分析物晶格結構，且依繞射角度的差異判斷結構是否有變化。

7. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

由日本 JEOL 製造，型號為 JEM-2100F，係加高電壓使燈絲放出高能量電子束，來穿透分析物，對分析物結構進行了解，電子束穿透時受分析物原子影響，而顯示出原子排列影像，可利用此儀器來判斷奈米粒子之粒徑大小、材料形貌、晶體晶相。

穿透式電子顯微鏡的解析能力主要與電子的加速電壓和像差有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因為電子動能增高，電子束對試片的穿透力也隨之增加，因此可觀察的厚度也相對增加，但是過度的提升加速電壓，容易對試片造成損傷。

8. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

由日本 JEOL 製造，型號為 JSM-7401F 的場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)，主要是

利用電子源所發出的電子束，經加速電壓加速電子束後撞擊試片表面，使表面分子與電子束作用產生二次電子、背向散射電子等數種訊號，訊號由偵測器收集在經由放大器放大之後成像，可觀察到清楚的立體圖像，了解樣品結構。

掃描式電子顯微鏡是利用電子束撞擊試片表面來成像，雖然電子束能量不像穿透式電子顯微鏡來的強，但是為避免電荷累積在表面，試片表面必須要鍍上一層金或鉑。高的加速電壓對試片的景深有較明顯的顯像，若過度提高加速電壓容易忽略表面的細微結構，且電荷累積可能性增高；低加速電壓對試片的凹凸起伏較為明顯。高電子束電流，由於電子束密度高、產生的二次電子多，顯像的品質較細緻；反之，低電子束電流，電子束密度低、產生的二次電子少，顯像品質較粗糙。

9. 太陽光譜模擬機

太陽輻射穿過地球大氣層，會受到大氣的吸收、反射與散射的影響，使得光譜照度會與量測的位置及太陽相對於地表的角度有關，一般以大氣質量 (air mass, AM) 表示。大氣質量為零的輻射是指在「日地平均距離處」(大約 1.5 億千米) 地球大氣層外，垂直於太陽光的平面上，單位面積、單位時間內所接收到的太陽輻射能；而垂直於海平面的整個大氣層的大氣稱為 1 個大氣質量，通常寫為 AM1。一般

AM1.5 被用來代表地面上太陽的平均照度，即在地表上太陽以 45 度度角入射的情況。

為了有效比較不同太陽電池的輸出功率，太陽光譜模擬機就是以氙燈為光源，經過適當的光學濾光片校正各波長光線的強度，使用 1000 W/m^2 的日照強度，使用 AM1.5 的太陽輻射光譜大小，在攝氏 25°C 下量測。

10. 太陽能電池外部量子入射效率分析機台

本研究使用 Titan Electro-Optics，型號為 Hitachi QE-3000，量測各式太陽能電池外部量子效率 (EQE) 及內部量子效率 (IQE)。太陽能電池光譜響應測試、量子效率 QE (Quantum efficiency) 測試、光電轉換效率 IPCE (Incident photo to electron conversion efficiency) 測試等，廣義來說，就是測量太陽能材料在不同波長光照條件下的光生電流。用強度可調的偏置光照射太陽能電池，模擬其不同的工作狀態，同時測量太陽能電池在不同波長的單色光照射下產生的短路電流，從而得到太陽能電池的絕對光譜響應和量子效率。

3-3 實驗架構

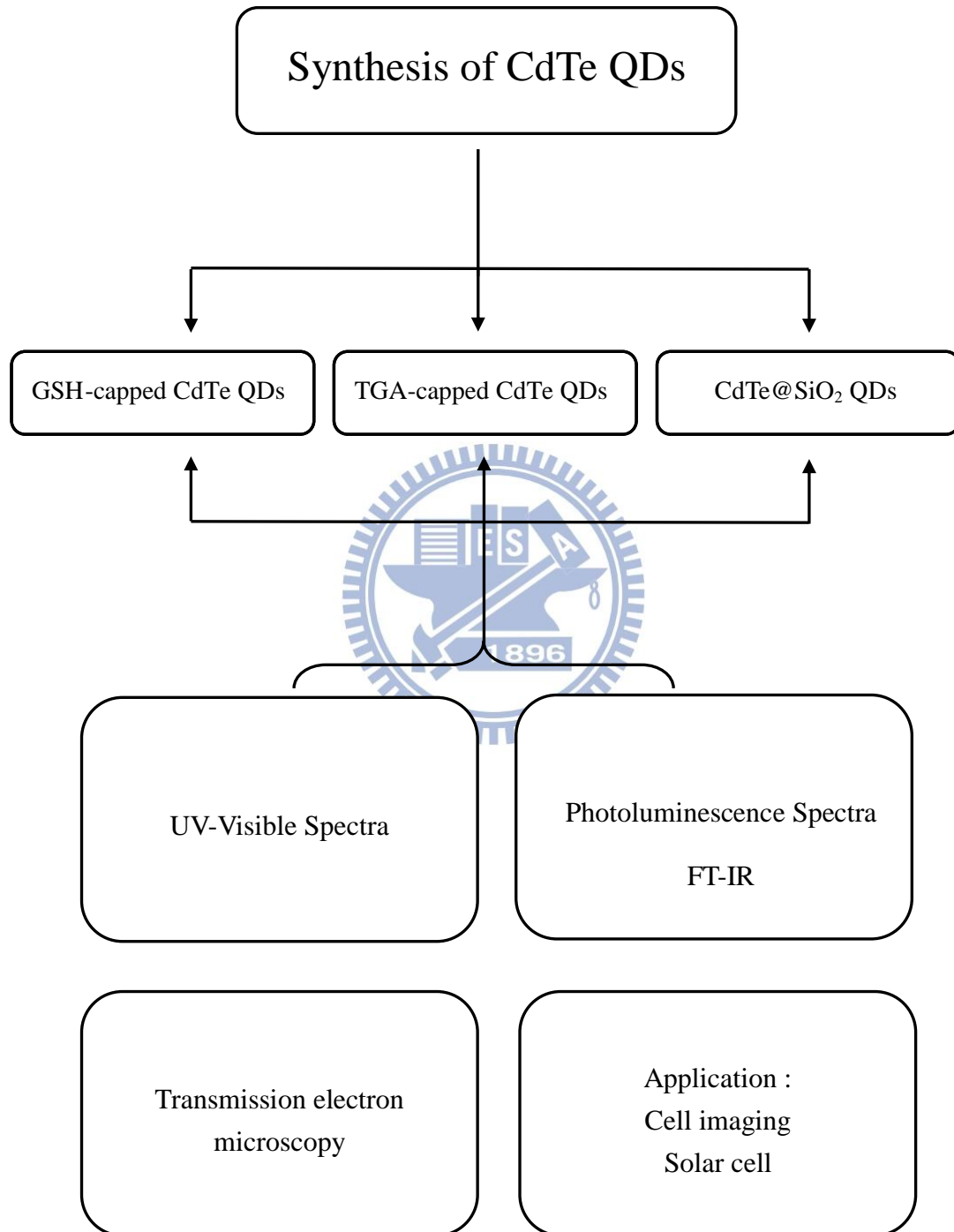


圖 13 實驗架構流程圖

3-4 實驗步驟與流程圖

3-4-1 GSH 包覆 CdTe 量子點之合成(如圖 14 所示)

1. 秤 0.5 mmole $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 放入燒杯中，加入 30 ml 去離子水
以磁石攪拌至完全溶解後，加入 0.1844 g GSH，攪拌至 GSH 溶解。
2. 緩慢加入 1.0 M NaOH 並將溶液 pH 值調整至 11.5，在調整 pH
值過程中，溶液會由混濁轉變為澄清溶液。
3. 取 0.05 M Na_2TeO_3 溶液 1 mL 並逐滴加入反應燒杯中，均勻攪拌，
之後再加入 0.1135 g NaBH_4 進行還原反應。
4. 將溶液置入 100 mL 鐵氟龍水熱罐中，放入微波加熱系統中加熱至
100 °C 再依反應時間長短可得黃綠至深紅色不等的溶液。

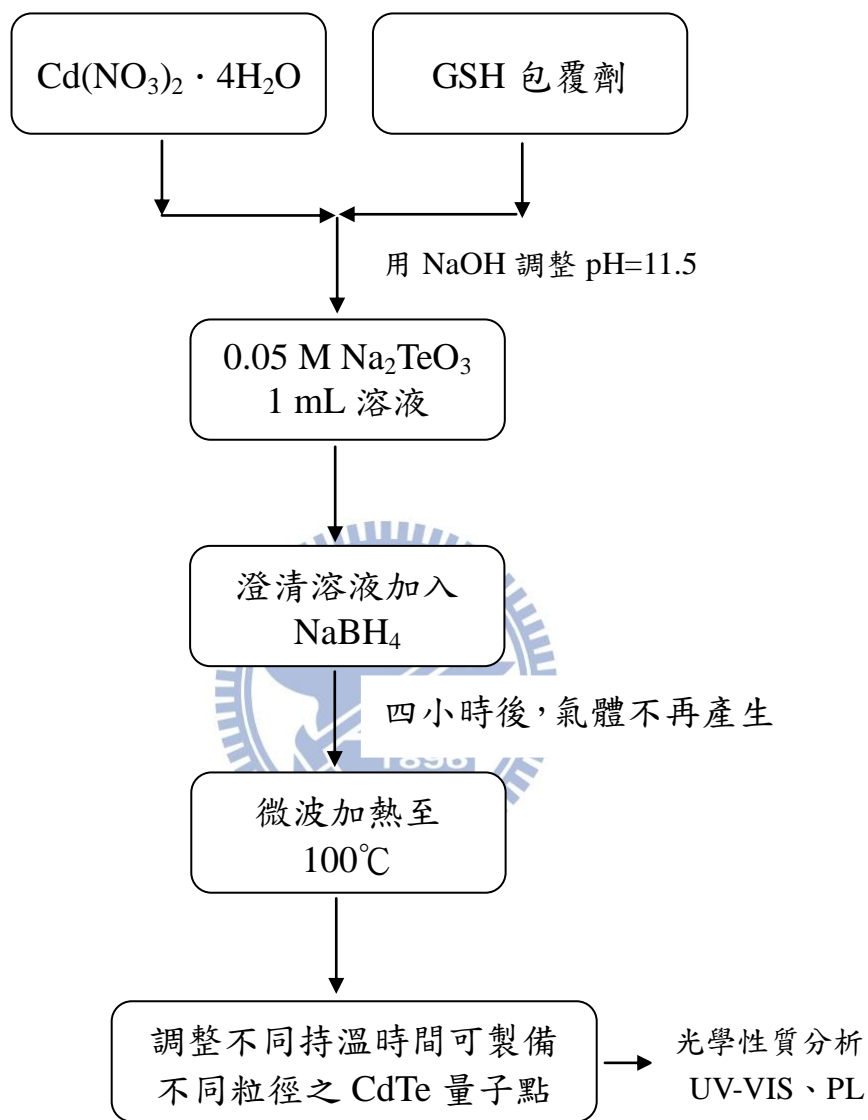


圖 14 以 GSH 包覆 CdTe 量子點製備流程圖

3-4-2 TGA 包覆 CdTe 量子點之合成(如圖 15 所示)

1. 取 0.8 mmole $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，以 30 mL 去離子水溶於燒杯中，並以磁石攪拌至完全溶解後，加入 0.112 mL TGA，此時溶液中澄清轉變為白色混濁。
2. 慢慢加入稀 NH_4OH 並將溶液 pH 值調整至 11，溶液在調整 pH 值的過程會由混濁轉變為澄清溶液。
3. 取 0.05 M Na_2TeO_3 1 mL 溶液逐滴加入反應燒杯中均勻攪拌，加入 0.13 g NaBH_4 進行還原反應，溶液在還原反應過程會由澄清轉為黃綠色溶液。
4. 將溶液置入 100 mL 鐵氟龍水熱罐中，放入微波加熱系統中加熱至 100°C 再依反應時間長短可得黃綠至橘紅色不等的溶液。



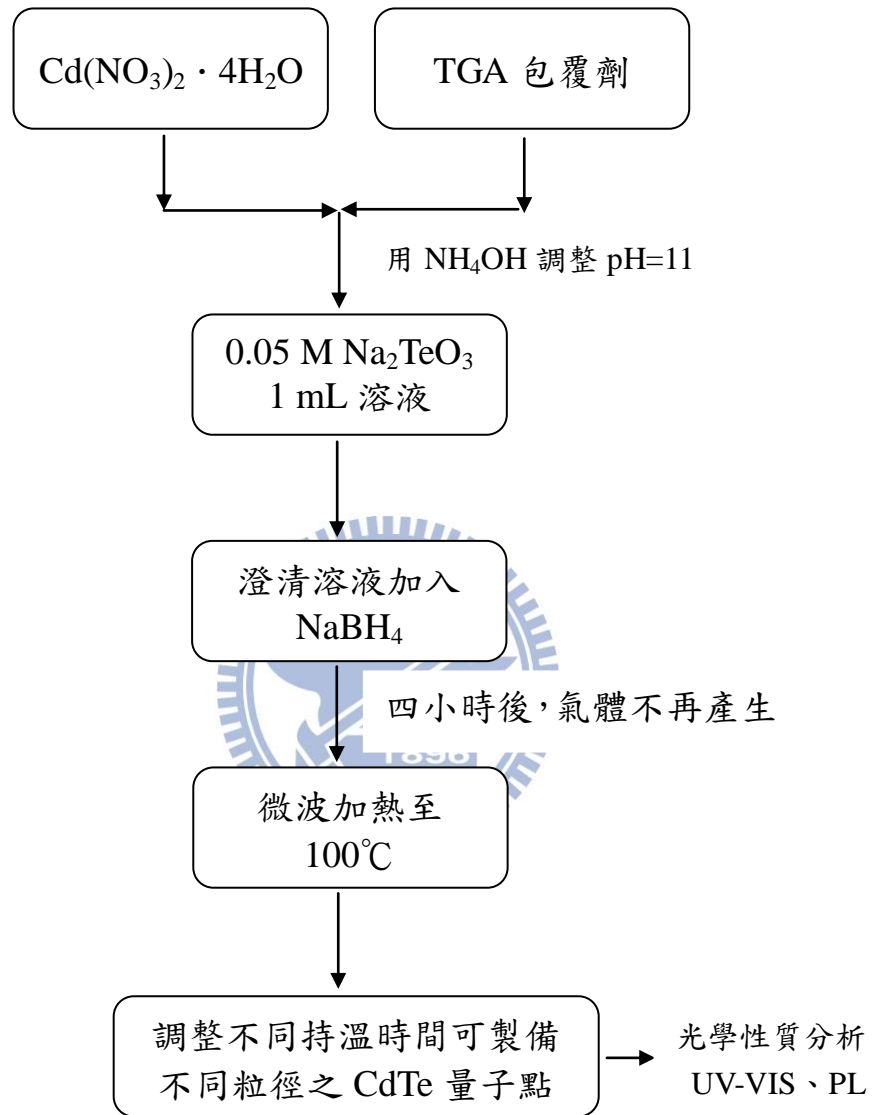


圖 15 以 TGA 包覆 CdTe 量子點製備流程圖

3-4-3 MSA 包覆 CdTe 量子點並與 SiO₂ 形成 Core-Shell 之合成方法 (如圖 16 所示)

1. 取 0.48 mmole Cd(NO₃)₂ · 4H₂O，以 40 mL 去離子水溶於燒杯中，並以磁石攪拌至完全溶解後，加入 0.0865 g MSA，攪拌至 MSA 完全溶解。
2. 慢慢加入稀 NH₄OH 並將溶液 pH 值調整至 7，溶液在調整 pH 值的過程會由混濁轉變為澄清溶液。
3. 取 0.01 M Na₂TeO₃ 3 mL 溶液逐滴加入反應燒杯中均勻攪拌，加入 0.1135 g NaBH₄ 進行還原反應，溶液在還原反應過程會由澄清轉變為黃綠色溶液。
4. 先將 0.1 mL TEOS 溶於 5 mL 乙醇中，在從中吸取 1 mL 加入步驟 3 的溶液中，攪拌 18 小時。
5. 將溶液置入 100 mL 鐵氟龍水熱罐，放入微波加熱系統中進行兩階段反應；第一階段反應溫度升至 80°C 持溫 1 分鐘，第二階段升至 140°C 持溫 1 分鐘，可得橘黃色的溶液。



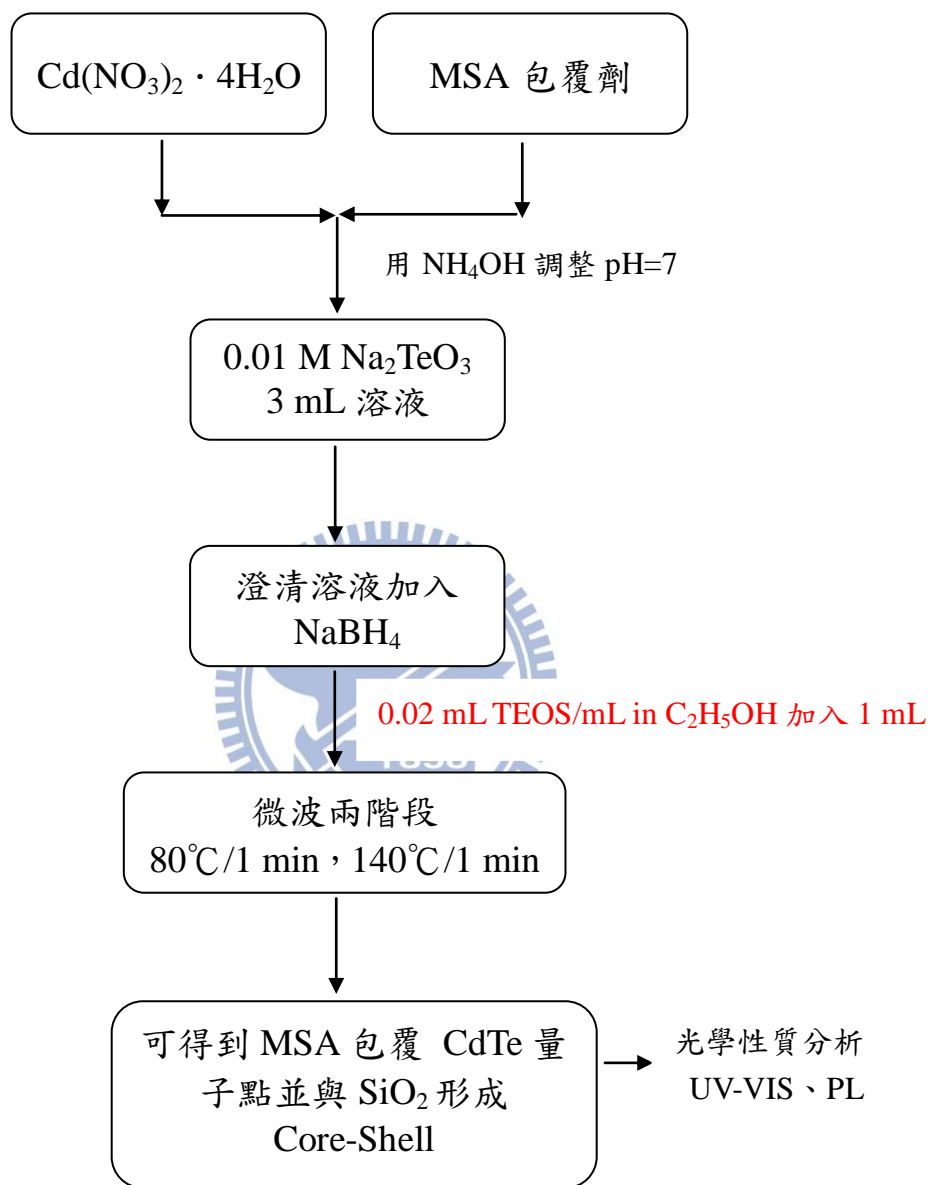


圖 16 MSA-CdTe@SiO₂ 核殼量子點製備流程圖

3-4-4 CdTe 量子點晶粒形貌和晶態之分析(如圖 17)

1. 將放光波長不同的 CdTe 量子點水溶液，利用其在不同溶液中溶解度的差異，使用乙醇逼迫量子點沉降。
2. 經乙醇反覆潤洗、超音波震盪以及離心步驟後，去除過量的界面活性劑，依照其所需要的分析(TEM 或 XRD)，將粉末重新分散於去離子水中或烘乾。
3. 若要拍 TEM 則需以滴管吸取溶液滴在鍍碳膜銅網上，並將銅網在鹵素燈下烘乾後，進行穿透式電子顯微鏡分析，經由影像分析以得知量子點粒徑大小。

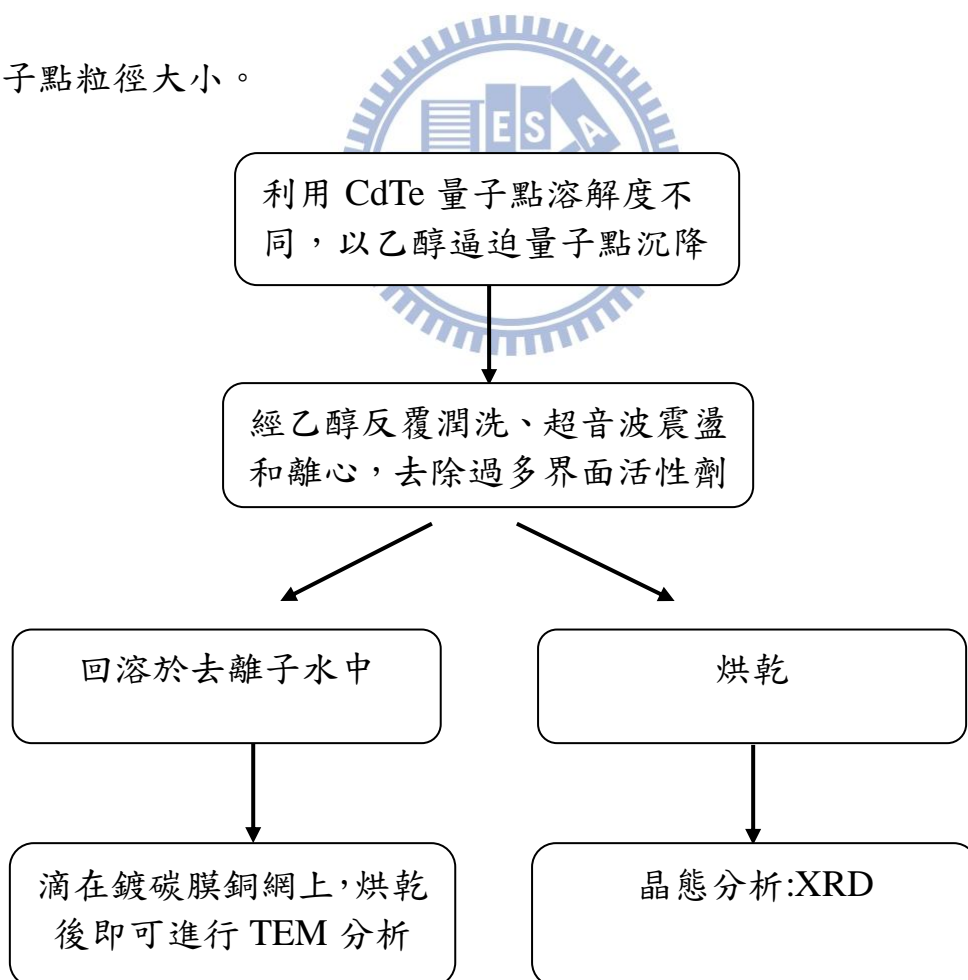


圖 17 CdTe 量子點晶粒形貌和晶態分析之實驗流程

3-4-5 利用 GSH 包覆 CdTe 量子點進行生物顯影測試

1. 先將所合成出來 GSH 包覆的 CdTe 量子點經乙醇反覆潤洗、超音波震盪以及離心後，除去多餘的界面活性劑，並把離心下來的粉末烘乾。
2. 秤取 30 mg Folic acid 並溶於 4 mL DMSO 中，取 1 mLFA 分別加入 50 mM EDC 50 μ l，攪拌 30 min 後，再加入 25 mM NHS 50 μ l。
(EDC : NHS=2 : 1)
3. 秤取 6.5 mg QDs，加入步驟2的溶液中，使其攪拌 12 小時後即可。
4. 利用去離子水反覆潤洗，洗掉過多未反應的 EDC、NHS、FA 等。
5. 將潤洗過的溶液，與癌細胞結合，並利用共軛焦顯微鏡進行細胞影像偵測。



3-4-6 供太陽能電池塗佈 CdTe@SiO₂核殼量子點製程

1. 將 CdTe@SiO₂ 量子點經由乙醇反覆潤洗後，分別配製成二個不同濃度(1/4 x，1 x)。
2. 藉由 Beer-Lambert law，依序可算出其體積莫耳濃度分別為 0.96 mmol/L，3.85 mmol/L。
3. 先利用轉速為 3000 rpm (4 sec) 旋轉塗佈 Triton X-100 於單晶矽太陽能電池表面。
4. 再將 CdTe@SiO₂ 量子點不同濃度的溶液利用轉速為 550 rpm (1 min) 和 650 rpm (1 min) 均勻塗佈於單晶矽太陽能電池表面。
5. 分別觀察其掃描式電子顯微鏡、量測電流電壓曲線、反射率與外部量子效率。

3-5 量子點粒徑計算方法

2003 年 Yu 等人^[35]提出利用下列公式指出可利用紫外可見光吸收光譜推估半導體奈米晶粒之粒徑大小：

$$\text{CdTe: } D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - 194.84$$

$$\text{CdSe: } D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57$$

$$\text{CdS: } D = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2})\lambda + 13.29$$

$$\Delta E \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)}$$

其中 D: 晶粒大小 (nm); λ : 第一激子之波峰位置 (nm);

ΔE = 能隙 (eV)

由於我們所合成的量子點為 CdTe，故可利用第一個公式計算其粒徑大小，並與穿透式電子顯微鏡下所測得的粒徑進行比較。

3-6 量子點量子效率之測定法

水溶性量子點螢光量子效率之量測，則是利用下列公式^[36]進行：

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

其中 Φ_x 與 Φ_{ST} ：樣品與標準品的量子效率

Grad_x 與 Grad_{ST} ：樣品與標準品的螢光光譜積分面積對吸收度的斜率

(如圖 21)

η_x 與 η_{ST} ：樣品與標準品溶液折射率

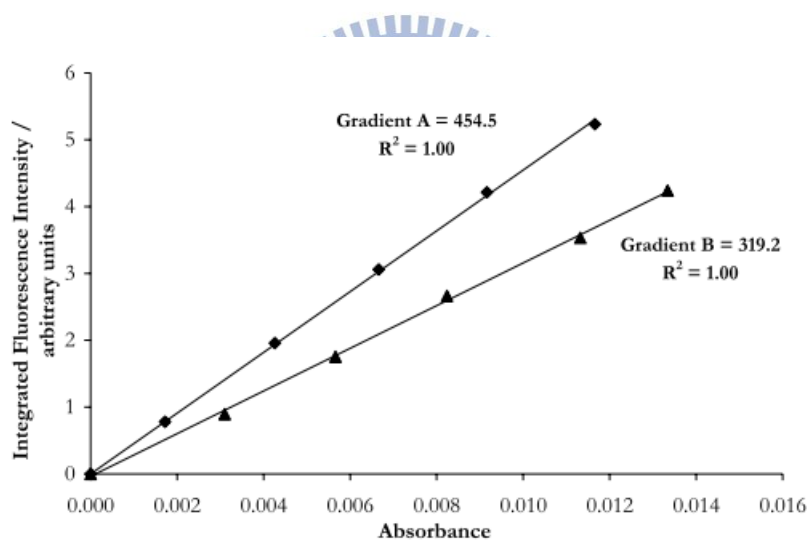


圖 18 螢光光譜積分面積對吸收度的斜率

第四章 結果與討論

4-1 利用不同 Te : Cd 莫耳比合成發光量子點之研究

由於 CdTe 量子點的尺寸與發光特性容易受到合成條件的不同產生極大差異，例如: Cd 與 Te 的比例、包覆劑的種類、前驅物濃度、pH 值，上述因素都會影響其在水相的成長。故為了比較 GSH 包覆劑在不同 Cd 與 Te 比例下，觀察其發光波長與發光強度的差異。圖 18 中所示，三曲線分別為 Cd : Te 莫耳比 4 : 1、10 : 1 和 16 : 1，溶液 pH 值為 11.5，且微波加熱溫度為 100 °C，反應時間分別為 0、1、5 與 10 分鐘，所合成放光波長不同的 CdTe 量子點。圖 18 顯示，當反應時間為 10 分鐘，Cd : Te 莫耳比分別為 4 : 1、10 : 1 與 16 : 1，可以合成發光波長為 581 nm、597 nm 與 622 nm 的量子點，雖然 Cd : Te 為 16 : 1 時可合成發光波長較長量子點，但因其放光強度較 Cd : Te 為 10 : 1 為弱，故之後實驗皆以 Cd : Te = 10 : 1 為量子點的合成條件。而圖 19 為利用 TGA 作為包覆劑，改變不同 Cd : Te 莫耳比以探討合成條件對 CdTe 量子點成長影響，圖 19 顯示當反應時間 10 分鐘，當 Cd : Te 莫耳比分別為 4 : 1、10 : 1 與 16 : 1，可合成發光波長分別為 520 nm、527 nm 與 543 nm 的 TGA 包覆 CdTe 量子點，其中量子點發光強度以 543 nm 波長為最強，故往後實驗皆以 Cd : Te 莫耳比為 16 : 1 作為量子點的合成最佳條件。

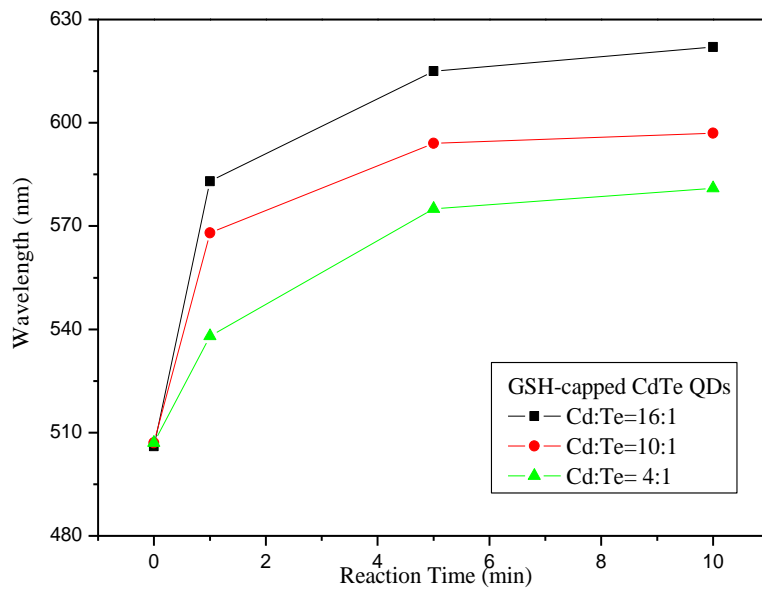


圖 19 Cd:Te 莫耳比與反應時間對 GSH 包覆 CdTe 量子點之影響

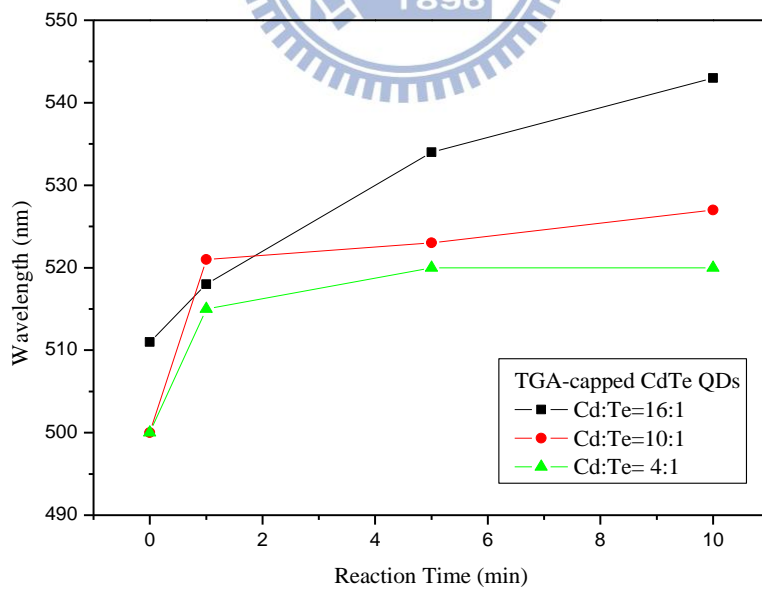


圖 20 Cd:Te 莫耳比與反應時間對 TGA 包覆 CdTe 量子點之影響

改變 Cd 與 Te 之間的莫耳比例，能影響奈米晶體的成長之原因，主要為水相所合成的 CdTe 量子點，會受到溶液中單體數多寡而直接影響奈米晶體的成長；隨著溶液中 Te^{2-} 的產生，可能形成 $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SR})_{26}$ 和 $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SR})_{34}$ 以作為成核的晶種。

表 6 不同 Cd:Te 莫耳比對晶核成長速度影響之比較

Cd:Te 莫耳比	晶核的成長速度比	影響
	晶體的成長速度	
大	慢	產生的晶核少，形成大顆的奈米粒子
小	快	存在很多小顆的奈米粒子，奈米粒子的成長速度與 Ostwald ripening 階段有關

表 6 為不同 Cd:Te 莫耳比對晶核的成長速度影響之比較，若 Cd:Te 莫耳比大時，因為晶核的成長速度慢，故產生的晶核少，可形成大顆的奈米粒子。

4-2 利用兩段式微波加熱法合成水溶性 CdTe 量子點之研究

以往在製備水溶性 CdTe 量子點的主要製程是利用迴流裝置，此方法所需的合成時間較長，且量子點螢光效率較低，若改為使用微波法加熱，則可既省時且受熱較均勻，所合成的 CdTe 粒徑大小較一致。但因為微波的快速加熱，使奈米粒子在晶核成長速率被加速，導致晶核表面排序雜亂，嚴重影響 CdTe 量子點的螢光特性^[37]。

2006 年 Huang 等人^[38]提出可利用兩段式微波加熱合成法 (program process of microwave irradiation, PPMI 即為升溫過程分成兩個連續階段) 有效提高 CdTe 奈米粒子螢光量子效率，並且比較與傳統直接升溫的微波加熱法 (microwave irradiation, MI) 兩者間之差異。PPMI 製程第一階段先使用較低合成溫度，促使奈米晶體的晶核慢慢且均一地成長。第二階段則利用相對高合成溫度，利於 Oswald ripening 階段的晶體穩定成長，形成尺寸均勻的奈米晶體並且降低晶體的表面缺陷。

Huang 所提出兩段式微波法的理論模型(如圖 20)，可解釋螢光量子效率的提升。其原理與機制如下所述：

第一階段(A→B)因處於相對低溫 80 °C，晶核會緩慢且規律地形成，此更利於提升晶體表面的排列以及分散性；隨著第一階段的反應時間增加，溶液中的鎘離子濃度會下降到一個臨界值，導致晶核停止

成長 (B→C)。當反應時間持續延長，就會進入 Ostwald ripening 階段，由於不穩定的小奈米晶體會溶解，而讓奈米晶體成長；但若是在此階段的溫度仍維持低溫，則會造成奈米晶體表面雜亂，而且會增加晶體表面缺陷，因此利用相對高的反應溫度，以維持尺寸較大的奈米晶體可以穩定成長，此利於形成尺寸均勻的奈米晶體，所以在進入第二階段(C→D)時會提高反應溫度。此外，提高反應溫度還可以加速奈米晶體的成長，以降低奈米晶體的表面缺陷(D→E)。由於兩段式微波加熱法可以有效降低晶體表面缺陷，因此可以提升 CdTe 奈米晶體的螢光量子效率^[38]。

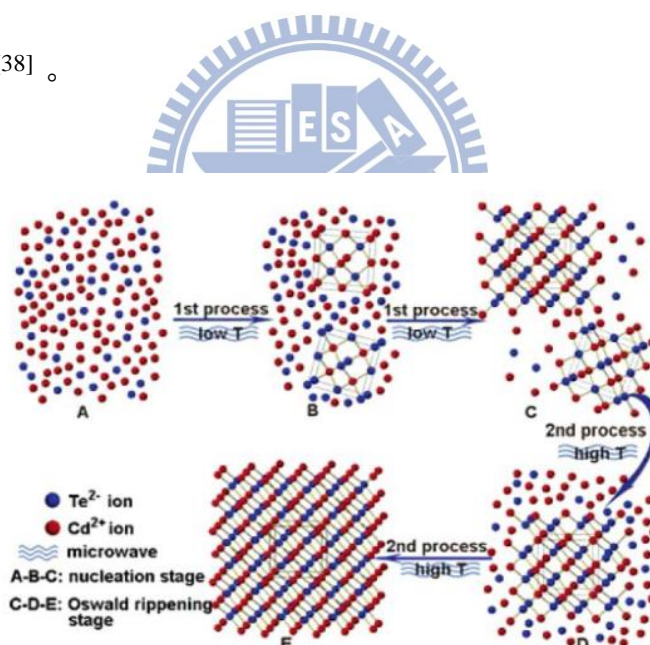


圖 21 兩段式微波法合成 CdTe 奈米晶體之示意圖。(A)Cd、Te 前驅物，(B)為兩個晶核，(C)上面為大顆的奈米晶體，下面為小顆的奈米晶體，(D)提高溫度，維持較大顆的奈米晶體可以穩定成長，(E)為理想的奈米晶體。(T 為反應溫度)^[38]

故本研究為了提高螢光量子效率，使用了兩段式微波加熱法，以 GHS 以及 TGA 做為包覆劑，在相同的合成條件下 (固定 Cd/Te、

包覆劑/Cd 之比例、pH 值)，將第一階段反應溫度設定在 80 °C，持溫時間分別為 30 秒、60 秒、90 秒及 120 秒，第二階段的反應溫度設定在 100 °C 以及 110 °C，反應時間為 5 分鐘。而直接微波加熱法的反應溫度則設定在 100 °C 以及 110 °C，反應 5 分鐘，以探討兩種加熱法之差異，所造成的量子效率之影響。

表 7 以直接加熱 (MI)與兩段式加熱 (PPMI) 所合成 GSH 為包覆 CdTe 量子點螢光量子效率之比較

pH=11.5						
包覆劑	加熱方式	1st(°C)	1st(sec)	2nd(°C)	2nd(sec)	PLQY(%)
GSH	^a PPMI	80	30	100	5	57.11
		80	60	100	5	36.66
		80	90	100	5	30.48
		80	120	100	5	46.81
	^b MI	100°C / 5 min				29.96
	^a PPMI	80	30	110	5	37.10
		80	60	110	5	40.30
		80	90	110	5	30.41
		80	120	110	5	38.04
	^b MI	110°C / 5 min				28.57

a : program process of microwave irradiation (PPMI)

b : direct microwave irradiation (MI)

從表 7 可發現，兩段式微波加熱的量子效率的確比直接加熱的效率還要高，尤其是以第一階段升溫至 80 °C，持溫 30 秒，第二段再升溫至 100°C，持溫 5 分鐘，此法所合成的螢光量子效率比直接加熱法所得量子點最高可達 27 % 左右，此條件為最佳的量子效率；

若是以第一階段升溫至 80 °C，持溫 60 秒，第二階段再升溫至 110°C，持溫 5 分鐘，所得到量子點的螢光量子效率比直接加熱法最高可達約 11 % 左右，可合成較高螢光量子效率的 CdTe 量子點。

表 8 直接加熱與兩段式加熱分別合成 TGA 包覆 CdTe 量子點量子效率之比較

PH=11						
包覆劑	加熱方式	1st(°C)	1st(sec)	2nd(°C)	2nd(sec)	PLQY(%)
TGA	^a PPMI	80	30	100	5	17.52
		80	60	100	5	19.57
		80	90	100	5	20.14
		80	120	100	5	18.90
	^b MI	100°C / 5 min				16.46
	^a PPMI	80	30	110	5	14.48
		80	60	110	5	18.65
		80	90	110	5	11.04
		80	120	110	5	11.30
	^b MI	110°C / 5 min				9.70

a : program process of microwave irradiation (PPMI)

b : direct microwave irradiation (MI)

由表 8 可觀察出兩段式微波加熱的量子效率也是比直接加熱的效率還要高，不過上升的幅度有限。則是以第一階段升溫至 80 °C，持溫 90 秒，第二階段再升溫至 100°C，持溫 5 分鐘，所得到的螢光量子效率比直接加熱法可高出 3.6 % 左右，此條件為最佳的量子效率；若是以第一階段升溫至 80 °C，持溫 60 秒，第二階段再升溫至 110 °C，持溫 5 分鐘，所得到的螢光量子效率只有比直接加熱法高

約 9 % 左右。比較 GHS 與 TGA 的螢光量子效率，明顯可以看出 TGA 的量子效率較差，主要的原因可能是 TGA 分子本身較不穩定，故就算藉由兩段式微波加熱效率也沒大太變化。

4-3 利用三種不同硫醇分子作為包覆劑合成水溶性 CdTe 量子點之研究

測量量子點的螢光量子效率，必須避免量子點在高濃度下的自消光效應。因此在一定激發波長下，必須調整吸收波長的光學密度 (optical density, OD)，使其吸收度小於 0.1，依序調整為 0.02、0.04、0.06、0.08、和 0.1 這五個不同吸收度，繼而分別量測每個吸收度下之放光強度，並且求出其螢光光譜積分面積對吸收度的斜率。

至於標準品的選擇，則可以參考表 9 所列的樣品，依自己所合成出來的量子點放光範圍，選擇最接近此放光之標準品。而本實驗是以市售 CdSe/ZnS Core-Shell 作為標準品，此商品分散在甲苯中，其螢光量子效率為 34%。由文獻上查出甲苯與水的折射率分別為 1.4961 與 1.333。為得知所合成量子點的晶粒形貌，故必須利用其溶解度的不同，使用乙醇逼迫量子點沉降，在經乙醇反覆潤洗、超音震盪以及離心步驟後，即可去除過量的界面活性劑。若是要進行 TEM 量測，則將粉末重新分散於去離子水中，稀釋適當的濃度，經超音波震盪數分鐘後，以滴管吸取溶液滴在鍍碳膜銅網上，並將銅網放在烘箱內乾

燥，之後就可進行穿透式電子顯微鏡的分析。若是要測 FT-IR，則直接將粉末放入烘箱內乾燥後，與 KBr 均勻混合，並壓成片即可。

表 9 標準品和其放光範圍以及量子效率

Compound	Solvent	Literature Quantum yield	Emission range / nm	Reference
Cresyl violet	Methanol	0.54	600-650	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1979, 83 , 696
Rhodamine 101	Ethanol + 0.01% HCl	1.00	600-650	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1980, 84 , 1871
Quinine sulfate	0.1M H ₂ SO ₄	0.54	400-600	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1961, 65 , 229
Fluorescein	0.1M NaOH	0.79	500-600	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1945, 1099
Norharmine	0.1M H ₂ SO ₄	0.58	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, 51 , 269-74
Harmine	0.1M H ₂ SO ₄	0.83	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, 51 , 269-74
Harmine	0.1M H ₂ SO ₄	0.45	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, 51 , 269-74
2-methylharmine	0.1M H ₂ SO ₄	0.45	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, 51 , 269-74
Chlorophyll A	Ether	0.32	600-750	<i>Trans. Faraday Soc.</i> , 1957, 53 , 646-55
Zinc phthalocyanine	1% pyridine in toluene	0.30	660-750	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1971, 55 , 4131
Benzene	Cyclohexane	0.05	270-300	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1968, 72 , 325
Tryptophan	Water, pH 7.2, 25C	0.14	300-380	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1970, 74 , 4480
2-Aminopyridine	0.1M H ₂ SO ₄	0.60	315-480	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1968, 72 , 2680
Anthracene	Ethanol	0.27	360-480	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1961, 65 , 229
9,10-diphenyl anthracene	Cyclohexane	0.90	400-500	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1983, 87 , 83

4-3-1 水溶性 GSH 包覆 CdTe 量子點之合成與特性鑑定

以 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O 作為 Cd²⁺ 離子來源，Na₂TeO₃ 為 Te²⁻ 離子來源，利用 GSH (L-Glutathione reduced) 作為包覆劑，固定 Cd : Te 莫耳數比為 10 : 1，且 Cd : GSH 莫耳數比為 1 : 1.2，溶液 pH 值為 11.5，設定反應溫度在 100°C，控制不同加熱時間，可得到不同粒徑大小的 GSH-capped CdTe 量子點。圖 22 為相同條件，在不同微波加熱時間所合成的 CdTe 量子點，其吸收光譜呈現出明顯的變化，隨著加熱時間的增長，CdTe 量子點的吸收光譜逐漸往長波長方向偏移，意味著

CdTe 量子點的尺寸逐漸增大。

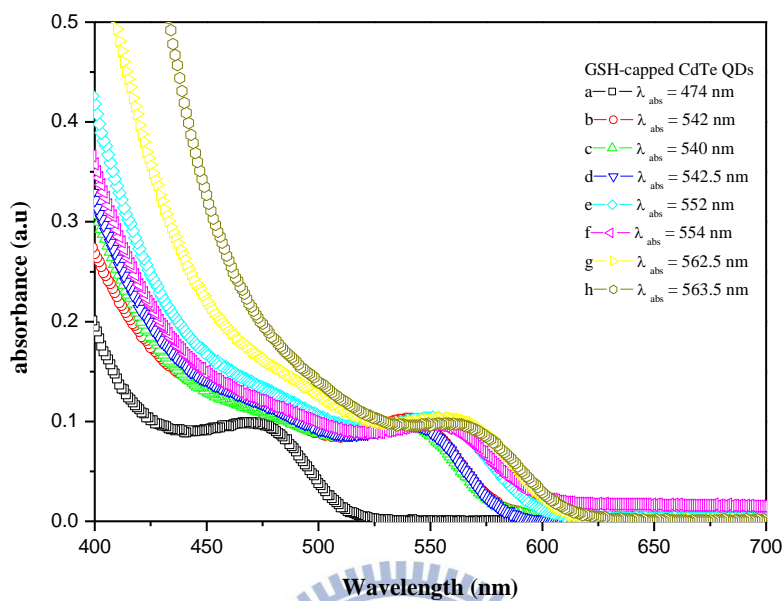


圖 22 以固定 100°C 下，比較不同加熱時間合成 GSH 包覆 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較: (a) 無加熱、(b) 30 秒、(c) 1 分、(d) 2 分、(e) 3 分、(f) 4 分、(g) 5 分與 (h) 10 分

例如當加熱至 100°C 並持溫 30 sec，GSH 包覆則 CdTe 量子點吸收峰波長為 542 nm，可藉由之前所述公式，估算粒徑大小約為 3.1 nm，隨著加熱時間的增長，粒徑也隨著增大，同時也可得知其能隙。表 10 為不同加熱時間所合成的量子點之吸收波長、粒徑大小與能隙大小之比較。

表 10 不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點吸收波長、粒徑大小與能隙之比較

包覆劑	反應溫度(°C)	時間	吸收峰 (nm)	粒徑估計(nm)	能隙(eV)
GSH	100°C	0 min	474	1.44	2.62
		0.5 min	542	3.15	2.29
		1 min	540	3.12	2.30
		2 min	542	3.16	2.29
		3 min	552	3.26	2.25
		4 min	554	3.28	2.24
		5 min	562	3.36	2.20
		10 min	563	3.37	2.20

半導體量子點的光學性質源自於奈米晶體中電子和電洞的相互作用，當半導體量子點吸收超過其能隙的光子而被激發時，電子從價帶躍遷到傳導帶，產生激子(即為電子電洞對)，激子的複合產生螢光發射，圖 23 為比較 100°C 下不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點之激發光譜，圖 24 為其對應的放光光譜圖。

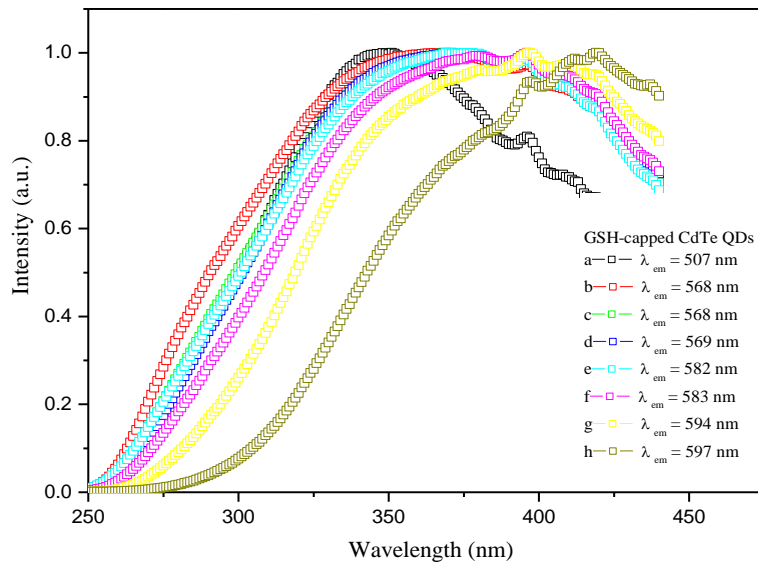


圖 23 100°C 下，不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點激發光譜之比較: (a) 無加熱， $\lambda_{ex}=349$ nm；(b) 30 秒， $\lambda_{ex}=369$ nm；(c) 1 分， $\lambda_{ex}=369$ nm；(d) 2 分， $\lambda_{ex}=371$ nm；(e) 3 分， $\lambda_{ex}=378$ nm；(f) 4 分， $\lambda_{ex}=397$ nm；(g) 5 分， $\lambda_{ex}=397$ nm；(h) 10 分， $\lambda_{ex}=419$ nm

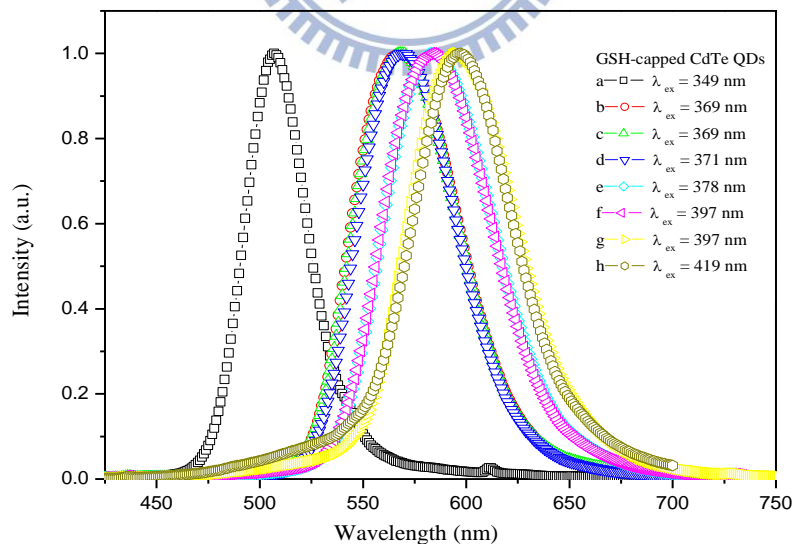


圖 24 100°C 下，不同加熱時間所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點放光光譜之比較: (a) 無加熱， $\lambda_{em}=507$ nm；(b) 30 秒， $\lambda_{em}=568$ nm；(c) 1 分， $\lambda_{em}=568$ nm；(d) 2 分， $\lambda_{em}=569$ nm；(e) 3 分， $\lambda_{em}=582$ nm；(f) 4 分， $\lambda_{em}=583$ nm；(g) 5 分， $\lambda_{em}=594$ nm；(h) 10 分， $\lambda_{em}=597$ nm

上述光譜分析顯示，CdTe 量子點最初成長階段，奈米晶體的尺寸較小，隨著加熱時間的增長，晶體尺寸漸增導致 CdTe 量子點的螢光放光波長逐漸紅位移，其放射峰波長從 507 nm 增至 597 nm，此意味著 CdTe 量子點的尺寸逐漸增大，而使量子點的激子能隙逐漸改變，顯示了量子尺寸效應。表 11 為不同加熱時間所合成 CdTe 量子點放光波長與半高寬之比較。

表 11 以不同加熱時間合成 GSH 包覆 CdTe 量子點放光波長與半高寬之比較

包覆劑	反應溫度(°C)	時間 (min)	放光波長 (nm)	半高寬 (nm)	半高寬範圍 (nm)
GSH	100°C	0	507	35.5	490.5~526
		0.5	568	60	541.5~601.5
		1	568	57.5	542.5~600
		2	569	55	544.5~599.5
		3	582	61	556.5~617.5
		4	583	61	556.5~617.5
		5	594	61	567.5~628.5
		10	597	57	570.5~627.5

將烘乾後的 CdTe 量子點粉末以 X 光繞射儀進行分析，並與資料庫比對後，可得知 CdTe 量子點的晶相，如圖 24 的 X 光繞射圖譜所示，在 2θ 值為 27.8，39.7，49.2 度處出現 3 個明顯繞射峰，分別對應於面心立方 CdTe (Face-centered cubic) 晶相的(200)、(220)、(222) 3 個晶面，但由於是奈米材料，結晶性差，故訊號較微弱。

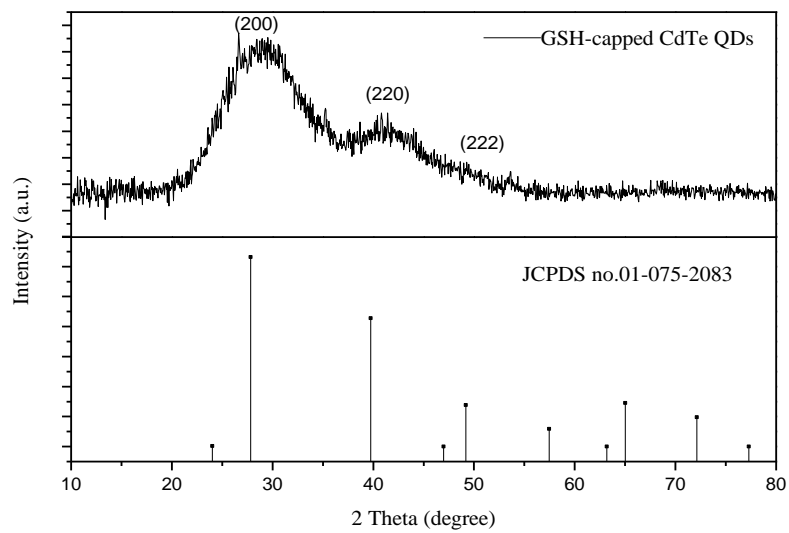


圖 25 GSH 包覆 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜

圖 26 即為六種不同加熱時間所形成不同尺寸 GSH 包覆 CdTe 量子點的穿透式電子顯微鏡影像，由此本研究估計量子點之尺寸與紫外可見光吸收光譜所計算出來的尺寸進行比較。圖 26 分析結果顯示：加熱時間為 1、2、3、4、5 與 10 分鐘所合成量子點的平均粒徑分別為 (a) 3 nm、(b) 3.1 nm、(c) 3.3 nm、(d) 3.2 nm、(e) 3.4 nm 與 (f) 3.2 nm，隨著反應時間增長，粒徑愈大，量子點的粒徑分佈越均勻。本研究發現所觀測量子點的尺寸與估計值差異不大，皆在誤差範圍之內。

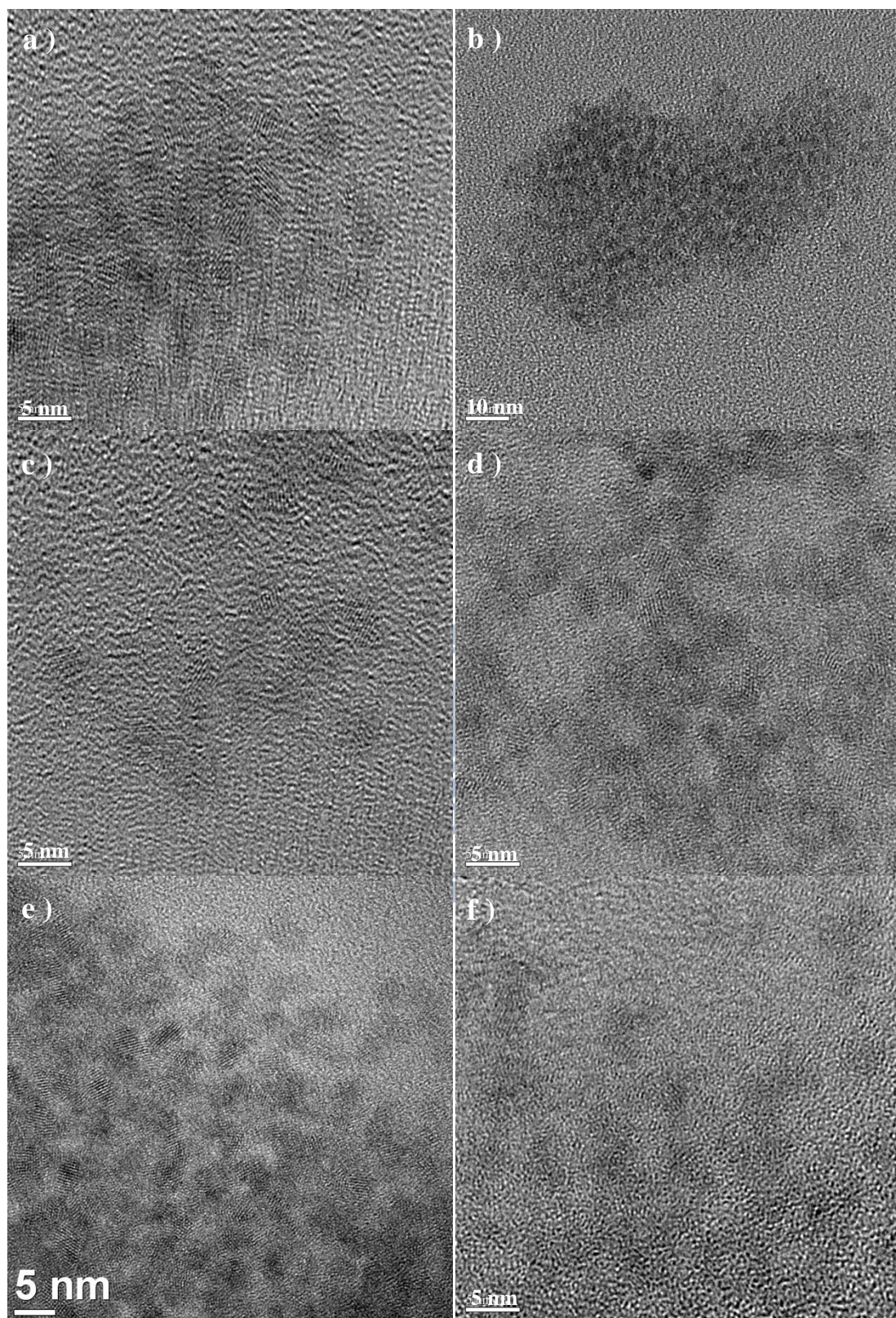


圖 26 100°C下，不同時間加熱所合成 GSH 包覆 CdTe 量子點 TEM 電子顯微鏡影像之比較: (a) 1 分鐘; (b) 2 分鐘; (c) 3 分鐘; (d) 4 分鐘; (e) 5 分鐘與 (f) 10 分鐘

4-3-2 水溶性 TGA 包覆 CdTe 量子點之合成與特性鑑定

利用 TGA (Thioglycolic acid) 作為包覆劑，固定 Cd :Te 莫耳比為 16 : 1，且 Cd :TGA 莫耳比為 1 : 2，溶液 pH 值為 11.0，反應溫度為 100°C，控制不同加熱時間(從無加熱一直到加熱 10 分鐘)，可合成粒徑大小不同的 TGA-capped CdTe 量子點。圖 27 為相同條件，在不同微波加熱時間下所合成量子點，吸收光譜之比較，隨著加熱時間的增長，所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點的第一特徵吸收峰波長由 485 nm 紅位移至 544 nm，帶入之前所述公式，可估計上述量子點的粒徑範圍約為 1.9 nm ~ 3.2 nm，並可發現 CdTe 量子點的尺寸隨著加熱時間增加逐漸增大。由吸收峰所對應波長，可求出量子點的理論能隙，隨著加熱時間的增長，晶體尺寸增大能隙則逐漸變小。

表 12 為 TGA 包覆 CdTe 量子點吸收峰波長與藉由公式所估算的粒徑與理論能隙之比較。

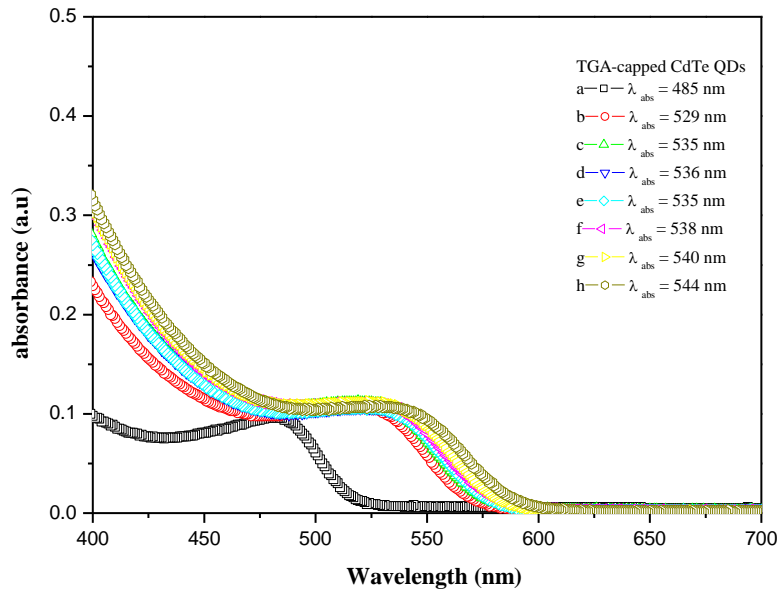


圖 27 100°C 時，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較: (a) 無加熱、(b) 30 秒、(c) 1 分、(d) 2 分、(e) 3 分、(f) 4 分、(g) 5 分與 (h) 10 分

表 12 不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點吸收峰波長、粒徑大小與能隙值之比較

包覆劑	反應溫度(°C)	時間	吸收峰 (nm)	粒徑估計(nm)	能隙(eV)
TGA	100°C	0 min	485	1.87	2.56
		0.5 min	529	2.97	2.34
		1 min	535	3.06	2.32
		2 min	536	3.07	2.31
		3 min	535	3.06	2.32
		4 min	538	3.10	2.30
		5 min	540	3.12	2.30
		10 min	544	3.17	2.28

圖 28 和圖 29 為不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點的激發與放光光譜之比較。其中以 (a)~(h) 標示各為加熱時間的長短，上述兩圖顯示：量子點隨粒徑變大，其對應可激發的波段約在 347 nm~369 nm 之間，而發光波長分別為 510 nm、558 nm、565 nm、568 nm、568 nm、571 nm、572 nm 與 577 nm 的量子點。此外，圖 29 顯示放光光譜波形較對稱且半高寬約在 34 nm~60 nm，半高寬越窄，代表顏色越純、越均勻。表 13 顯示在 100°C 不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點放光波長與半高寬之比較。

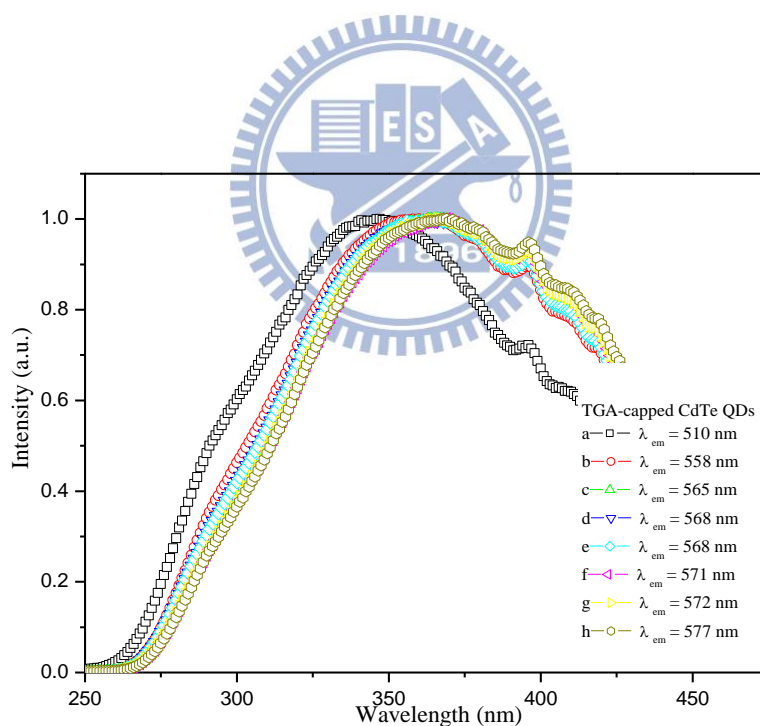


圖 28 在 100°C，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點激發光譜之比較：(a) 無加熱， $\lambda_{ex}=347$ nm；(b) 30 秒， $\lambda_{ex}=360$ nm；(c) 1 分， $\lambda_{ex}=366$ nm；(d) 2 分， $\lambda_{ex}=367$ nm；(e) 3 分， $\lambda_{ex}=366$ nm；(f) 4 分， $\lambda_{ex}=369$ nm；(g) 5 分， $\lambda_{ex}=366$ nm 與 (h) 10 分， $\lambda_{ex}=369$ nm

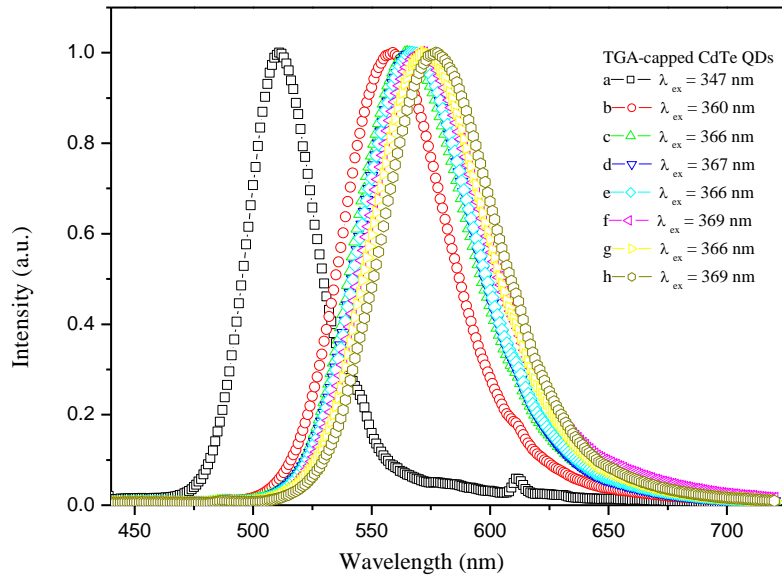


圖 29 100°C 下，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點放光光譜之比較: (a) 無加熱， $\lambda_{em}=510$ nm；(b) 30 秒， $\lambda_{em}=559$ nm；(c) 1 分， $\lambda_{em}=565$ nm；(d) 2 分， $\lambda_{em}=567$ nm；(e) 3 分， $\lambda_{em}=567$ nm；(f) 4 分， $\lambda_{em}=571$ nm；(g) 5 分， $\lambda_{em}=572$ nm 與 (h) 10 分， $\lambda_{em}=577$ nm

表 13 以不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點其放光波長與半高寬之比較

包覆劑	反應溫度(°C)	時間 (min)	放光波長 (nm)	半高寬 (nm)	半高寬範圍 (nm)
TGA	100°C	0	510	34	495.5~529.5
		0.5	559	53	534.5~587.5
		1	565	56	540.5~596.5
		2	567	56	542.5~598.5
		3	567	56	542.5~598.5
		4	571	60	544.5~604.5
		5	572	58	546.5~604.5
		10	577	58	550.5~608.5

將烘乾後的 CdTe 量子點粉末以 X 光繞射進行分析與晶相鑑定，並與資料庫中碲化鎘比對後，可知所合成 CdTe 量子點的晶相。如圖 30 顯示 X 光繞射圖譜中， 2θ 值為 24.0，39.7，46.9 度處出現 3 個明顯繞射峰，分別對應於面心立方 CdTe 晶相的(111)、(220)、(311) 3 個晶面，TGA 包覆 CdTe 量子點的繞射峰 2θ 角呈現輕微的偏移，其繞射峰 2θ 角立方相 CdTe 與立方相 CdS 之間。由於奈米材料結晶性差，故繞射訊號較不明顯。圖 31 即為六種不同加熱時間所形成不同尺寸 CdTe 量子點穿透式電子顯微鏡影像，分析結果顯示，加熱時間為 1、2、3、4、5 與 10 分鐘所合成量子點的平均粒徑分別為(a) 3 nm，(b) 3 nm，(c) 2.9 nm，(d) 3.2 nm，(e) 3.2 nm 與 (f) 3.3 nm，隨著反應時間增長，粒徑愈大，量子點的粒徑分佈越均勻。並發現量子點的尺寸與估計值算出的結果差異不大，皆在誤差範圍之內。

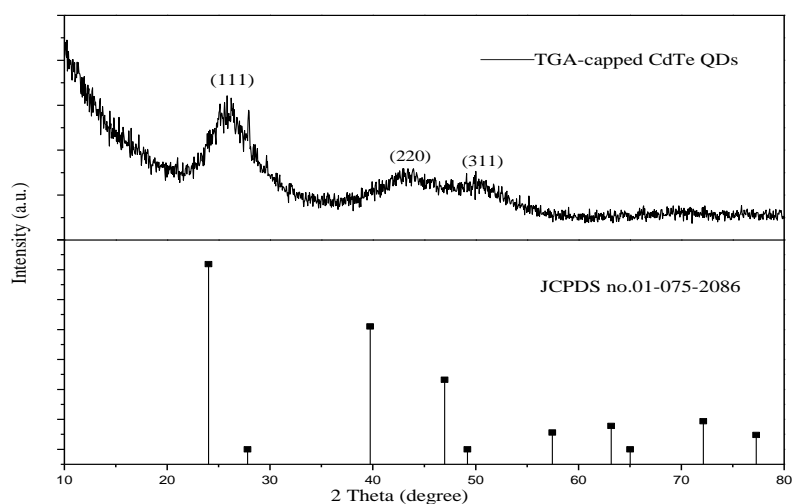


圖 30 TGA 包覆 CdTe 量子點粉末之 X 光繞射圖譜

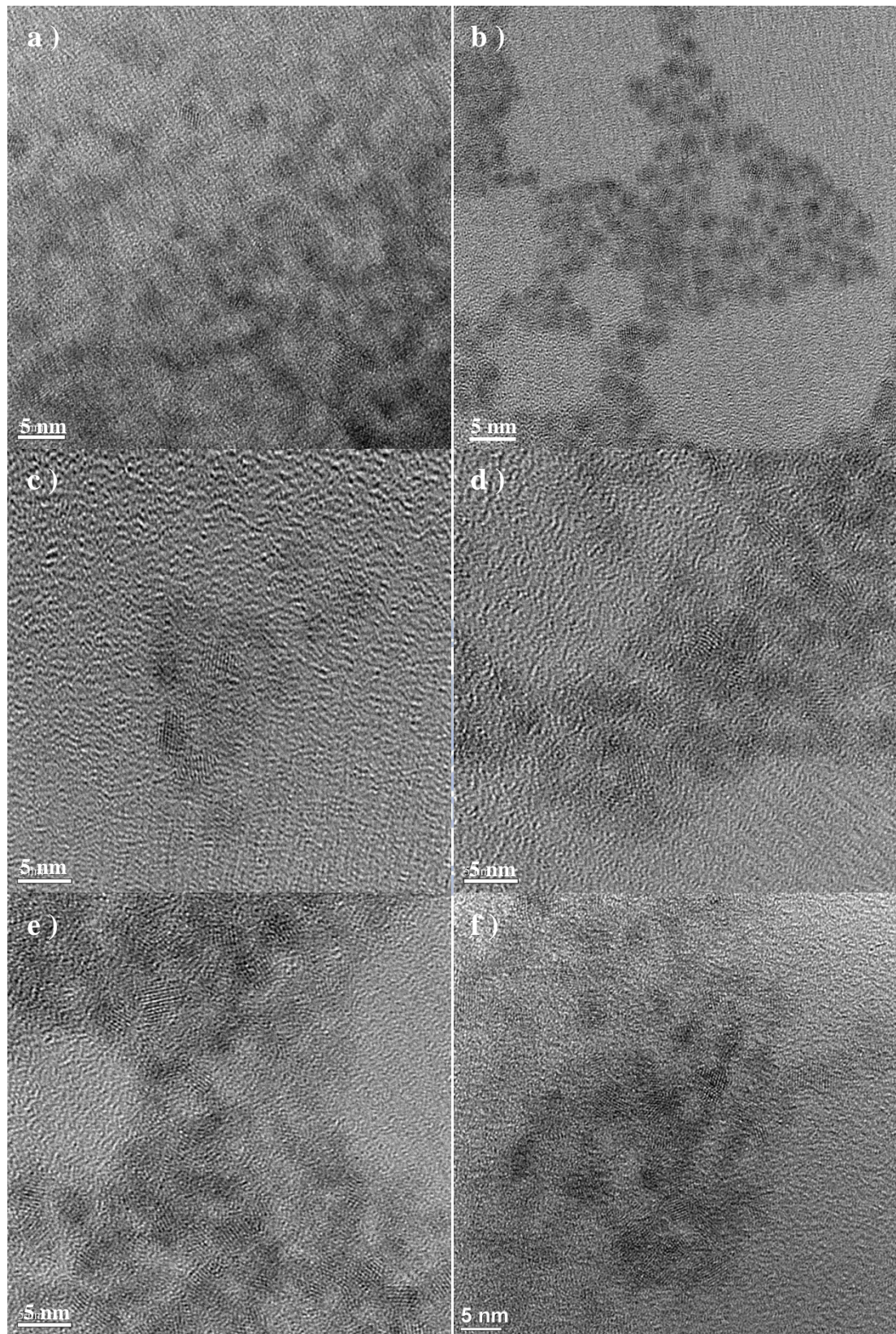


圖 31 100°C下，不同加熱時間所合成 TGA 包覆 CdTe 量子點穿透式電子顯微鏡影像之比較:(a) 1 分鐘；(b) 2 分鐘；(c) 3 分鐘；(d) 4 分鐘；(e) 5 分鐘與 (f) 10 分鐘

總結上述 GSH、TGA 兩種不同包覆劑所合成 CdTe 量子點之結果，因受結構不同硫醇分子的影響，其合成時間、放光波長、螢光量子效率都有所差別。GSH 硫醇分子本身就帶有胺基，且其量子效率可高達 57%，所以要將此 GSH-capped CdTe 量子點應用於生物顯影上是非常的適合。TGA-capped CdTe 量子點當以螢光光譜儀量測時，所得放光強度不如 GSH-capped CdTe QDs 強，故其螢光量子效率較差，最高只有 20%。表 14 為以兩種包覆劑所合成面心立方 CdTe 量子點性質之比較，在相同合成條件下，GSH 包覆劑所形成的量子點發光波長為 597 nm，而 TGA 包覆 CdTe 量子點發光波長僅為 577 nm。圖 32 為不同尺寸的 GSH-capped CdTe 量子點在紫外光照射下，所呈現的發光顏色。^[39]



表 14 兩種包覆劑所合成 CdTe 量子點性質之比較

Stabilizer	Glutathione	Thioglycolic acid
Molecular structure		
Crystal structure	Face-centered cubic	Face-centered cubic
Diameter, nm	1.44~3.37	1.87~3.17
Stability	Stable	Stable
PLQY	57 %	20 %
Emission wavelength (nm)	507~597	510~577



圖 32 在紫外光照射下，不同尺寸 GSH-capped CdTe 量子點之顏色^[39]

4-3-3 水溶性MSA 包覆CdTe量子點並與SiO₂形成Core-Shell之合成與特性鑑定

利用之前筠琪學姊所調控的最佳合成條件，以 MSA 作為包覆劑，在 Cd:Te 莫耳比為 16:1 且 Cd:MSA 莫耳比為 1:1.2，溶液 pH 值為 7，第一階段反應溫度為 80°C 持溫 60 秒，第二階段反應溫度升至 140°C 且持溫 60 秒條件下，可合成具有最高量子效率的 MSA 包覆 CdTe 量子點。當奈米粒子尺寸減小到 10 nm 以下時，量子點的表面原子佔整體量子點總原子數比例將急劇增加。一般而言，表面原子數的增加會增大奈米粒子的表面能，其勢必影響粒子表面原子分佈，導致表面缺陷而影響發光效率，故可將量子點表面包覆親水的二氧化矽層，利用 Stober 藉由添加氨水(催化劑)^[40]加速 TEOS 水解，繼而自組裝一層 SiO₂，以達成表面鈍化，改變發光效率，並提升量子點的穩定性。圖 33 為利用 Stober method 製備 CdTe@SiO₂ 量子點示意圖。

^[41]由於水、氨水以及乙醇添加的相對量，皆會影響 TEOS 是否能完全

水解，故須不斷進行試誤程序以找尋最佳的適當條件。

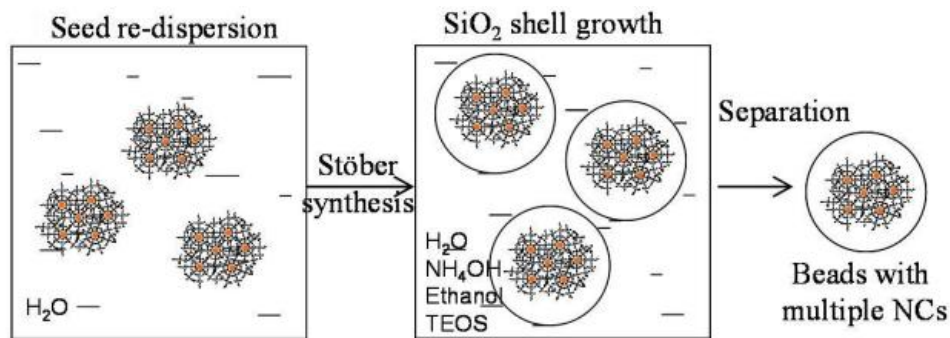


圖 33 利用 Stober method 製備 CdTe@SiO₂ 量子點示意圖^[41]

圖 34 為有無包覆 SiO₂ CdTe 量子點的紫外/可見光吸收光譜之比較，由圖 34 的吸收光譜顯示，CdTe 量子點的第一激發吸收峰波長落在 614 nm，若包覆 SiO₂ 後，則吸收峰波長落在 577 nm，其發光波長藍位移了 37 nm。圖 35 和圖 36 分別為 CdTe 量子點與 CdTe@SiO₂ 量子點的激發與放射光譜之比較。圖 35 的激發光譜顯示，可激發範圍非常寬廣，而圖 36 則可顯示 CdTe 量子點本身的放光波長為 640 nm，但若量子點外層包覆 SiO₂ 層，則會導致其發光波長藍位移至 605 nm，足足偏移了 35 nm。其可能的原因為 Ligand Exchange^{[42, 43] [44]}(TEOS 部分取代 MSA)，而導致發光波長有所改變，甚至影響其發光強度。

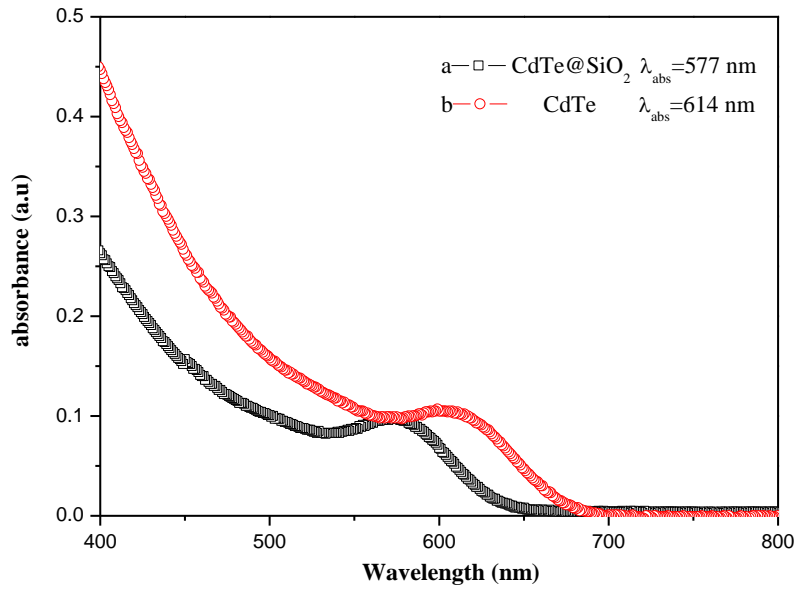


圖 34 有無包覆 SiO_2 CdTe 量子點紫外/可見光吸收光譜之比較：
 (a) CdTe@SiO_2 , $\lambda_{\text{abs}} = 577 \text{ nm}$ 與 (b) 未包覆 CdTe, $\lambda_{\text{abs}} = 614 \text{ nm}$

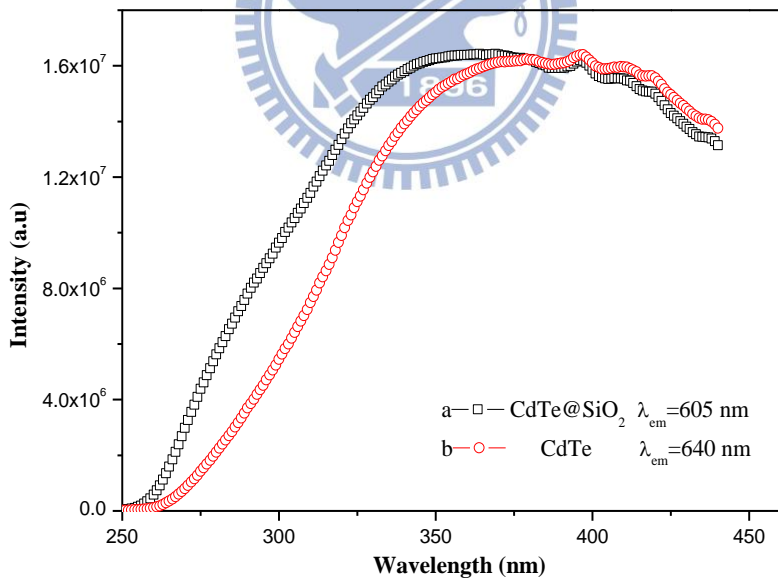


圖 35 有無包覆 SiO_2 CdTe 量子點激發光譜之比較：
 (a) CdTe@SiO_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$ 與 (b) 未包覆 CdTe, $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$

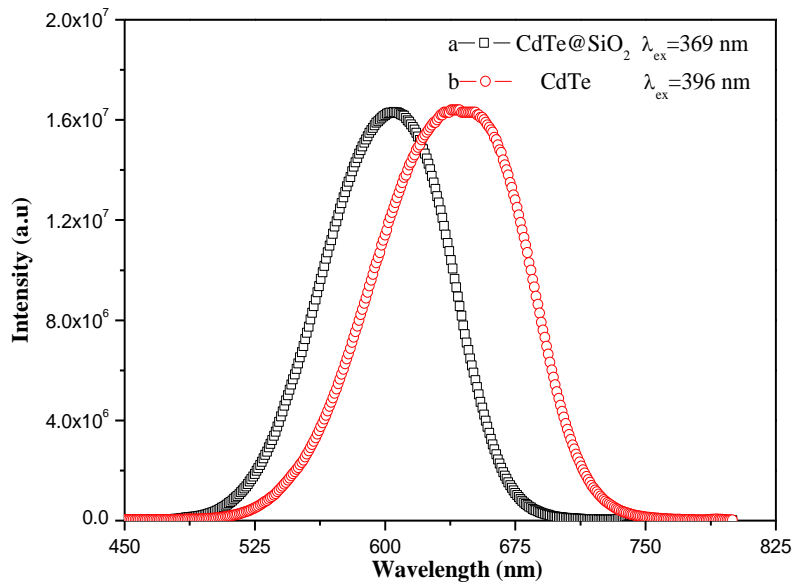
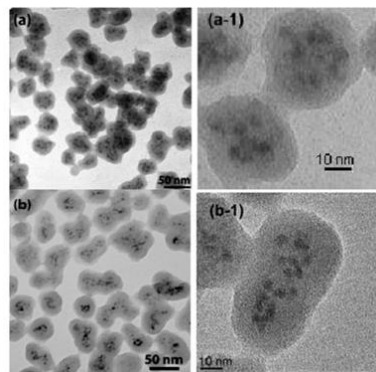


圖 36 有無包覆 SiO_2 CdTe 量子點發光光譜之比較:

(a) CdTe@SiO_2 , $\lambda_{em} = 605 \text{ nm}$ 與 (b) 未包覆 CdTe, $\lambda_{em} = 640 \text{ nm}$

圖 37 由 Ping Yang 等人^[41]所述，藉由改變 TEOS 對量子點的比例，產生不同粒徑的 SiO_2 。圖 38 為 CdTe@SiO_2 量子點之穿透式電子顯微鏡影像，(a)~(d)所加入 TEOS 量為 1mL，可看出 SiO_2 粒徑大約都在 13~15 nm 左右，而(e)~(f) TEOS 加入量為 1.2 mL，其粒徑約在 19~22 nm 範圍。



Molar ratio of TEOS/NCs	Size/nm
(a) 1.32×10^5	40
(b) 2.68×10^5	47

圖 37 隨著 TEOS 的量多寡，而使 SiO_2 粒徑有所改變^[41]

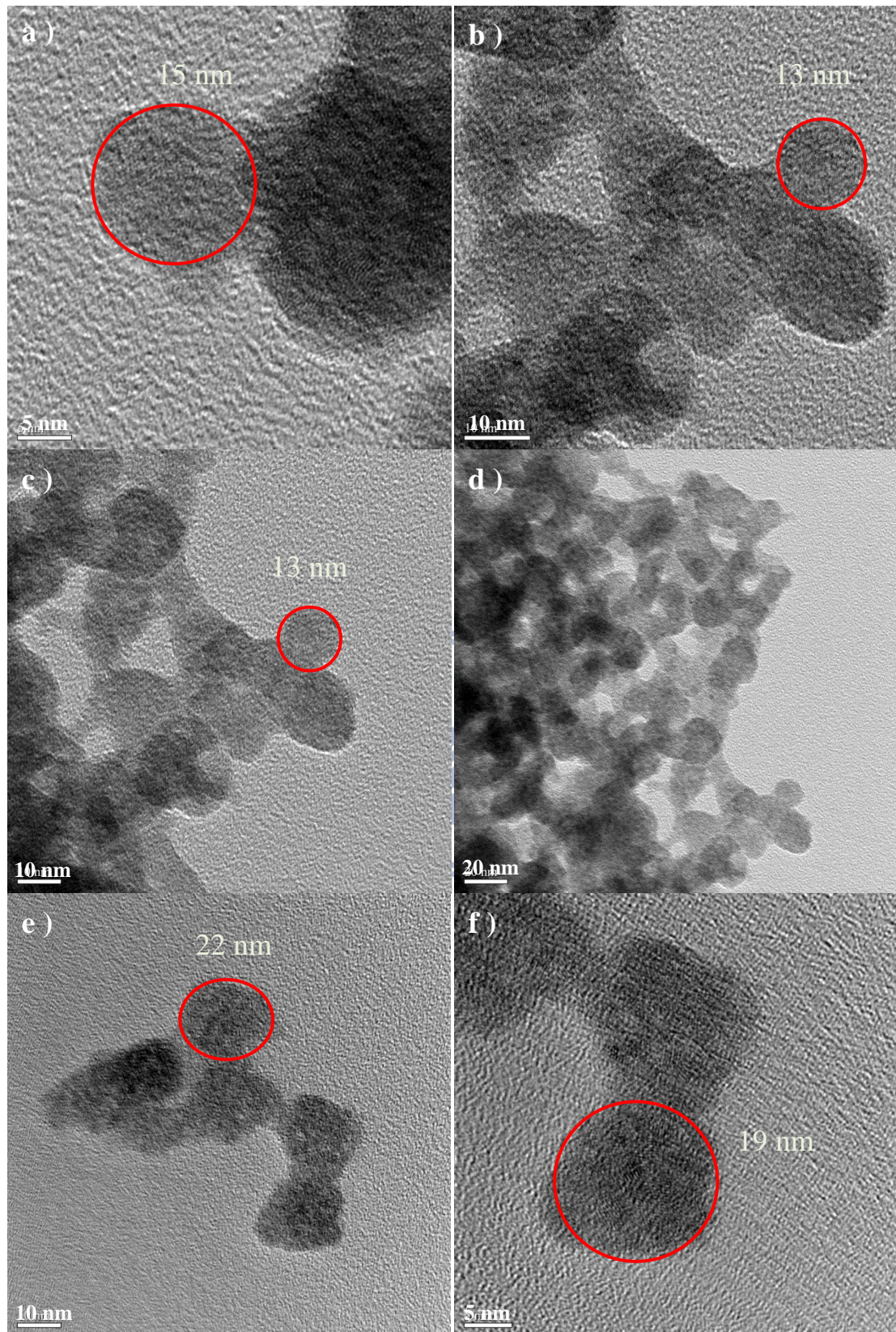


圖 38 CdTe@SiO₂ 量子點之穿透式電子顯微鏡影像，合成時所添加 TEOS 量為: (a)~(d): 添加 1 mL ; (e)~(f): 添加 1.2 mL

4-4 GSH 包覆CdTe量子點在生物顯影應用之研究

一般而言，量子點激發光譜寬，且呈連續分佈，而其放光光譜呈對稱分佈且寬度窄，其發光顏色可調，即粒徑大小不同的量子點經相同波長光激發而發射不同顏色的光，其光化學穩定性高，隨量子點與不同分子鍵結技術完善，最適合作為生物螢光標記。葉酸是人體必需的小分子量維生素，相對於單分子抗體等蛋白質，具有結構穩定、價格低廉等特點，而且葉酸與葉酸受體結合力強，能被高效率進入腫瘤細胞，是一種相當有應用價值的標靶物質。故本論文將帶有羧基的水溶性量子點與葉酸分子連接，利用葉酸分子與大部分腫瘤細胞膜表面的葉酸受體高親和性，構成腫瘤標靶性的螢光探針，即可對腫瘤細胞進行標記和檢測。

由於葉酸難溶於水，故將此藥品溶於 PBS、MES 或 DMSO 中，但葉酸容易在鹼性環境下被氧化，故將此緩衝液維持在 pH=7.4 以下。葉酸對光敏感，故要用褐色的玻璃瓶包裝。CdTe 量子點與葉酸結合過程中，必須將葉酸之羧基藉由 EDC 先活化，EDC 易受外在環境的改變 (ex:需保存在 4°C 以下、溶液的 pH 值)而影響其活性。NHS 做為離去基，當活化後的中間產物可利用添加 NHS 而脫離，才可加入含有胺基之量子點使其鍵結。

量子點有無與葉酸鍵結，常利用 FT-IR、PL 與 TEM 來探討其

不同之處，由 FT-IR 光譜可看出，在 $3,368\text{ cm}^{-1}$ 處有 OH stretching 寬吸收帶。而波數為 $1,558\text{ cm}^{-1}$ 處則有 -CO-NH 鍵，此吸收峰值是最能證明量子點是否有與葉酸鍵結之指標，因為 -CO-NH 鍵是藉由羧基與氨基鍵結而來的，但因為 GSH 包覆劑本身含有羧基與氨基，故在單純只有 CdTe QDs 之 FT-IR 圖也有此峰值。因 CdTe-folic acid 在 $1,556\text{ cm}^{-1}$ 與 $1,377\text{ cm}^{-1}$ 會有羧基對稱振動(symmetric vibrations)之訊號，此訊號會遮蔽葉酸本身在 NH 鍵之 bending 振動 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之峰值。故由圖 39 可發現有無接葉酸之量子點的 FTIR 光譜呈現幾乎無太大變化。^[32]

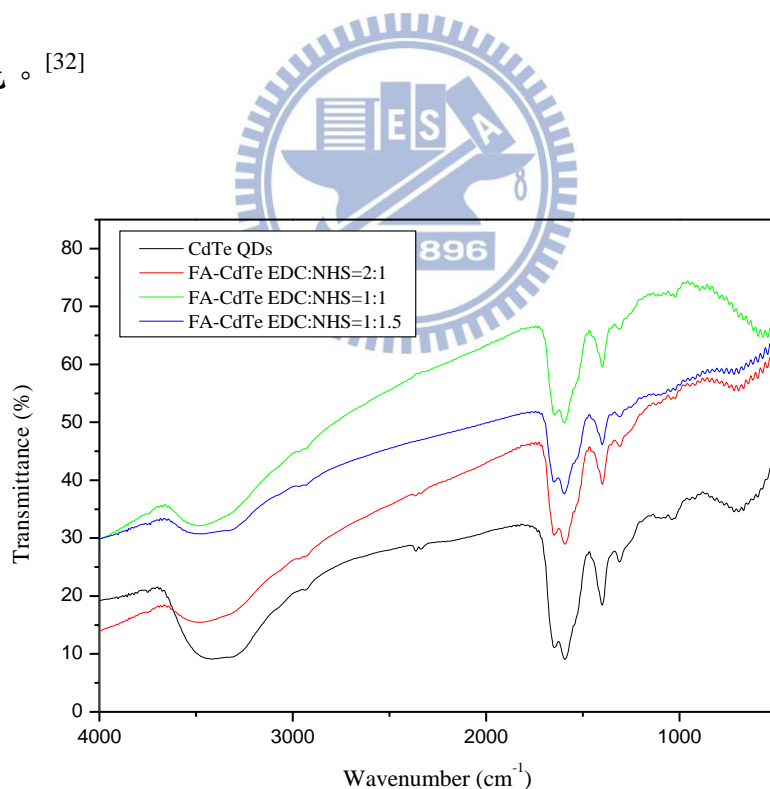


圖 39 CdTe QDs 與 CdTe-Folic acid 鍵結後 FTIR 光譜之比較

圖 40 顯示，若當 CdTe 量子點與 Folic acid 鍵結後，其放光強度大幅減少的原因可能為偶聯劑 NHS 作用下，量子點與葉酸之間的羧基與氨

基共價結合形成新的複合物，而量子點在參與不同的化學結合反應時，表面態硫基的改變，導致量子點的螢光強度減弱。圖 41 則為 CdTe-Folic acid 鍵結後放光光譜隨 NHS 比例增加，其發光強度呈現減弱之現象。

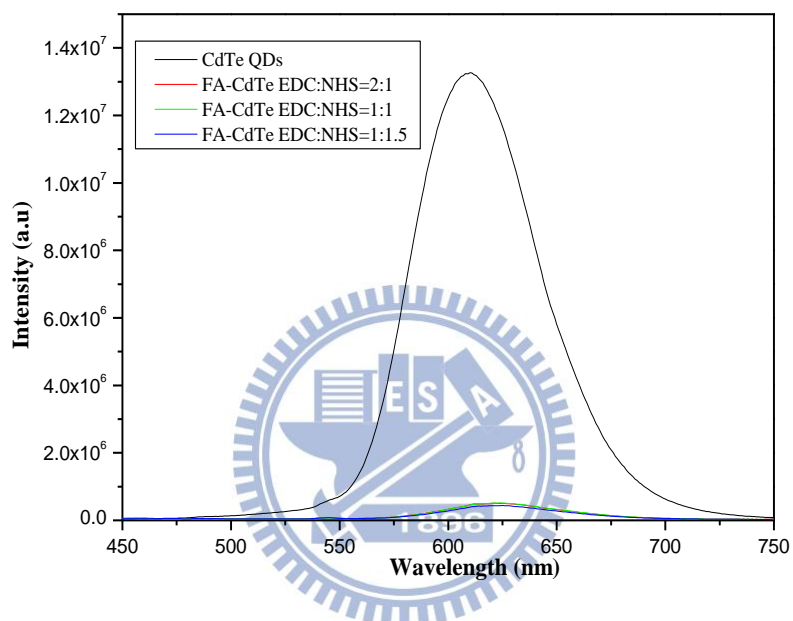


圖 40 CdTe QDs 與 CdTe-Folic acid 鍵結後放光光譜之比較

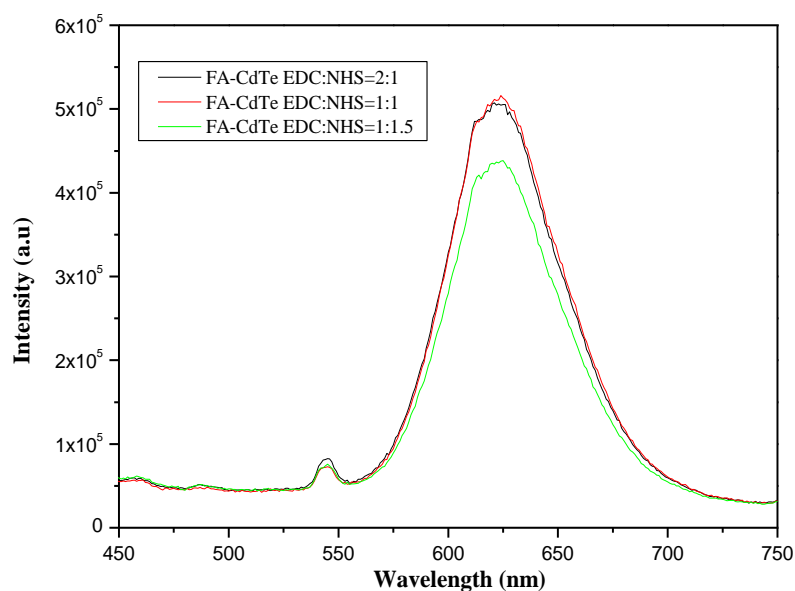


圖 41 EDC:NHS 比例與放光光譜之關係:

(a) 2:1、(b) 1:1、(c) 1:1.5

圖 42 為 GSH 包覆 CdTe 量子點在 TEM 下之影像，而圖 43、44 與 45 為 CdTe-Folic acid 量子點在不同 EDC 與 NHS 之比例的 TEM 之影像，不管上述比例有何改變，皆可發現在量子點的外圍有明顯的被包覆樣，且呈不規則狀，與圖 42 未接葉酸在小倍率時成片狀比較，兩者形狀差異很大。

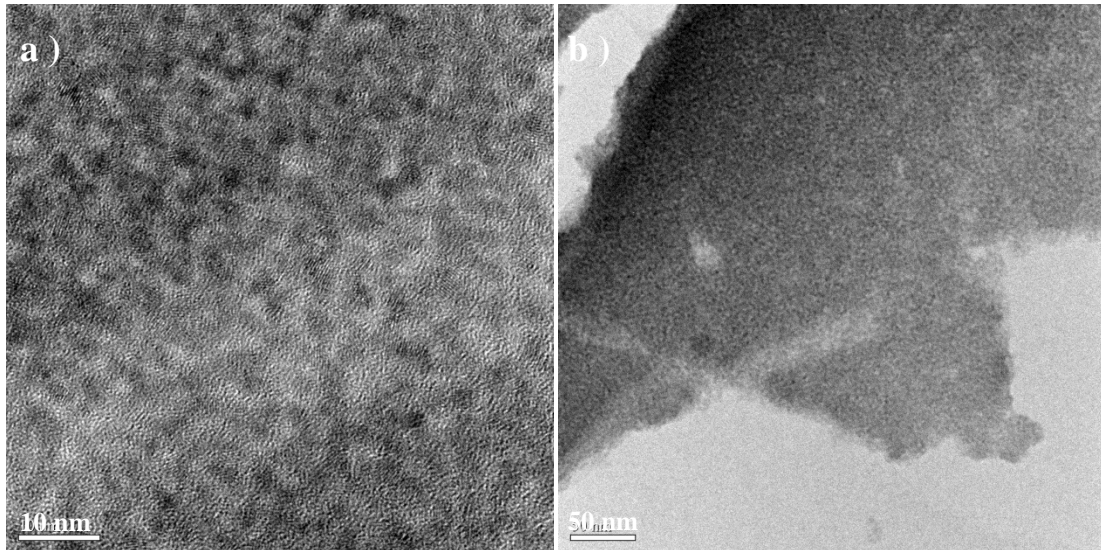


圖 42 GSH-capped CdTe QDs 穿透式電子顯微鏡影像 scale bar 分別為: (a) 10 nm 與 (b) 50 nm

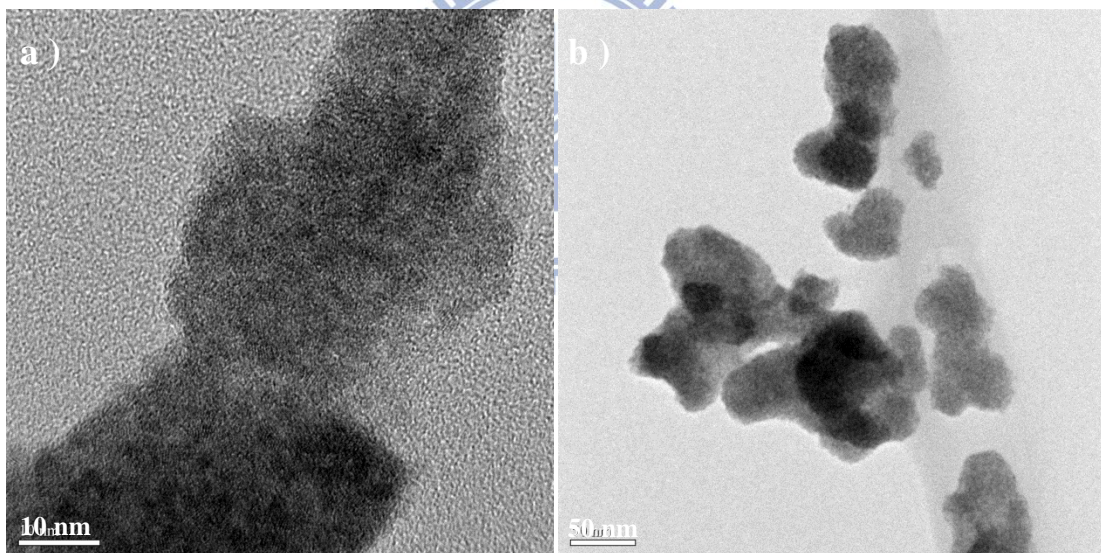


圖 43 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=2 : 1) 穿透式電子顯微鏡影像 scale bar 分別為: (a) 10 nm 與 (b) 50 nm

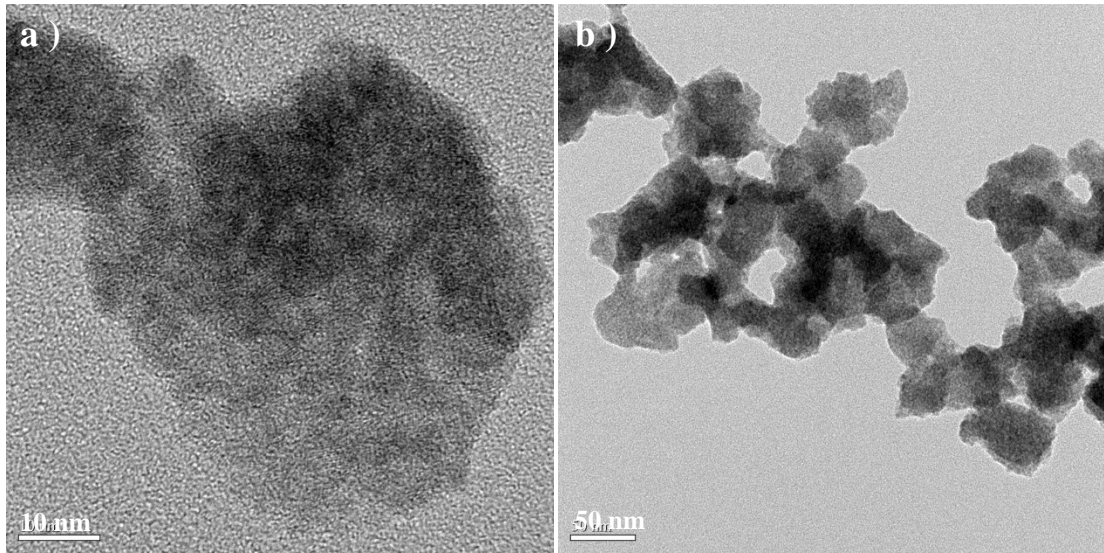


圖 44 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=1 : 1) 穿透式電子顯微鏡影像 scale bar 分別為: (a) 10 nm 與 (b) 50 nm

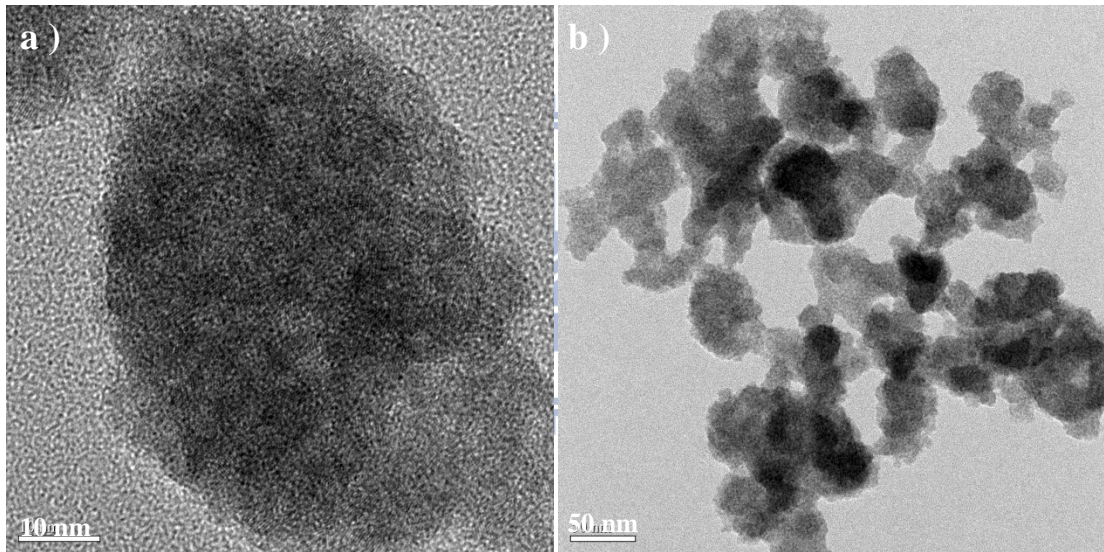


圖 45 CdTe-Folic acid QDs(EDC : NHS=1 : 1.5) 穿透式電子顯微鏡影像 scale bar 分別為: (a) 10 nm 與 (b) 50 nm

由於要將 FA-CdTe QDs 與癌細胞鍵結須請別的實驗室幫忙，但因為學姊最近手邊也很多事情要忙，且也還需要花時間重新培養細胞，故目前還沒有螢光之影像。圖 46 則為文獻所報導 FA-CdTe QDs (a) 放光在 510 nm 之 QDs (b) 放光在 670 nm 之 QDs 的共軛焦螢光影像。^[39]

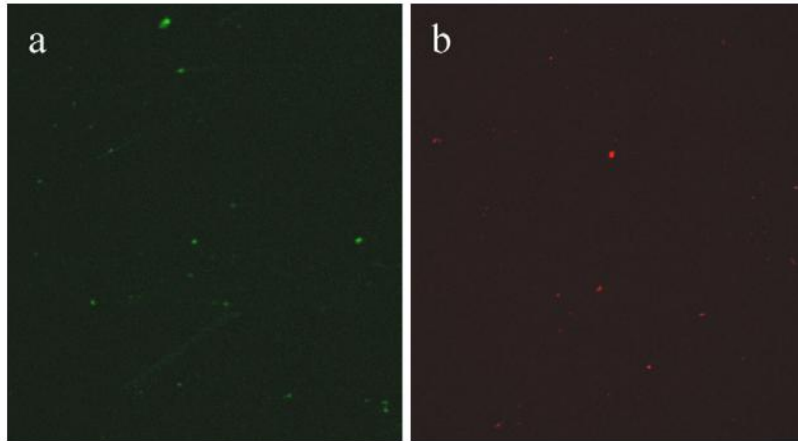


圖 46 共軛焦螢光影像(a) GSH/CdTe 510 QDs, (b) GSH/CdTe 670 QDs

4-5 CdTe@SiO₂量子點於太陽能電池效率改善之研究

結晶矽太陽能電池是以單層 $p-n$ 界面為主的光二極體元件，在 1961 年，Shockley 與 Queisser 兩人提出單層 $p-n$ 界面的材料能階落在 1.1 eV (如矽) 時，其最佳的光電轉換極限效率約為 30 %，此為著名的 Shockley–Queisser Limit。Shockley–Queisser Limit 為一計算單層 $p-n$ 電池其最大輸出功率的理論。其主要考量三個影響因素：黑體輻射 (Black Radiation)、少數載子復合 (Recombination) 及頻譜損失 (Spectrum Losses)。一般市售太陽能電池片和實驗室都無法達到 30 % 光電轉換效率，其可能原因兩種有二：一為反射光的損失，行進中的光從一個介質到另一個介質時，因為折射係數的差異，導致大部分的光在未到達 $p-n$ 界面之前，即已經損失；二為矽晶能階的關係，無法有效吸收低於能隙值的近紅外波段或遠高於能隙值的紫外波段，不只兩波段的光無法被利用，還會以熱的形式轉換而造成浪費，

嚴重影響太陽能電池整體效率。故若能降低現有電池反射率，藉以提升光捕獲量或利用發光材料進行光轉移機制，即可提升矽電池片紫外波段的量子效率，以提升矽電池試片光電轉換效率。^[45]

4-5-1 量子點濃度之計算

由於無法估算量子點在溶液裡確切濃度，故可利用比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law) 來測定，此為光吸收的基本定律，適用於所有的電磁輻射和所有吸收光的物質，其中包括：氣體、固體、液體、分子、原子和離子。比爾-朗伯定律的物理意義是，當一束平行單色光垂直通過某一均勻非散射的吸光物質時，其吸光度 A 與吸光物質的濃度 C 及吸收層厚度 L 成正比。公式如下：

$$A = \epsilon C L \quad (1)$$

A : 量子點吸收度

C : 吸收物種的濃度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

L : 光穿透溶液的路徑長(cm)，通常為 1 cm

ϵ : 奈米晶體的莫耳消光係數(L/mol-cm)

藉由 Brus 和 Wang^[35] 等人利用實驗的結果，探討出莫耳消光係數適用於 CdTe 的經驗式：

$$\epsilon = 3450 \Delta E (D)^{2.4} \quad (2)$$

其中 ΔE (eV) = $1240/\lambda$ (nm) ; D (nm)則代表為晶粒粒徑。

利用公式(2)求得莫耳消光係數並代入公式(1)中，可估算溶液的體積莫耳濃度分別為 0.96 mM 與 3.85 mM。而圖 47 為上述兩種濃度 CdTe 量子點塗佈在單晶矽電池之 SEM 影像，圖 47 顯示量子點幾乎均勻塗佈在太陽能電池表面。

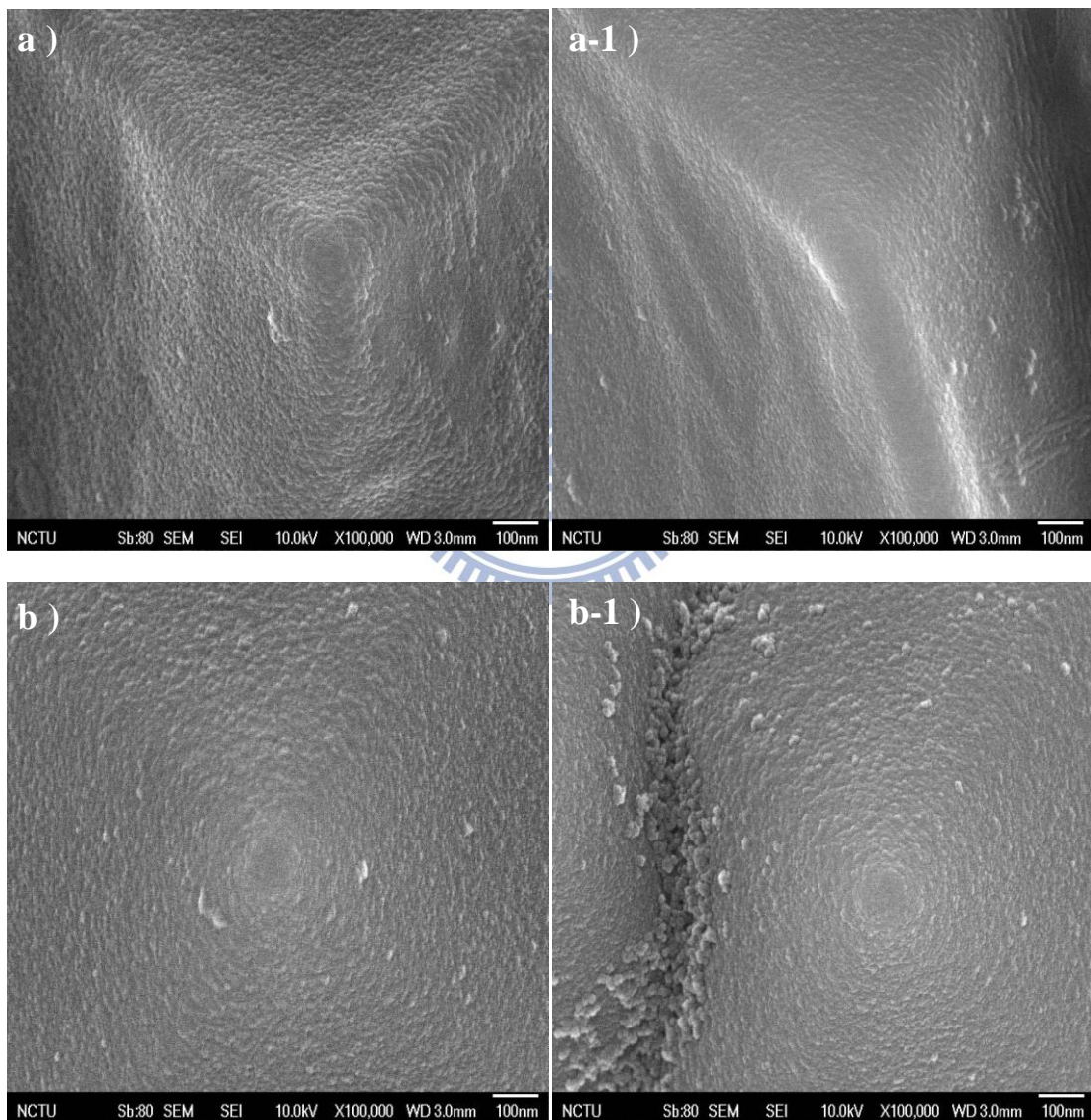


圖 47 兩種濃度量子點塗佈矽晶太陽能電池表面 SEM 影像:

(a) 0.96 mM 與 (b) 3.85 mM

4-5-2 電性量測表現

圖48 與圖49為量子點塗佈太陽電池電性量測結果，其中效率的提升與短路電流密度有關，其餘參數如開路電壓(V_{oc})、填充因子(FF)皆沒有太大的改變。其原因在於整體製程只針對光轉移的部分進行改善，因此整體效率改變只見諸於短路電流表現，但開路電壓和填充因子參數則影響不大。圖50 顯示此量子點的吸收與放射波段同時重疊，造成轉移的光被重覆吸收，故太陽電池整體效率最高只提升0.14 %。一般太陽能電池效率若提升1 %，成本可下降7 %，所以將來應合成量子效率更高與吸放光波段能與太陽能電池吻合之量子點用以提升太陽電池轉換效率。

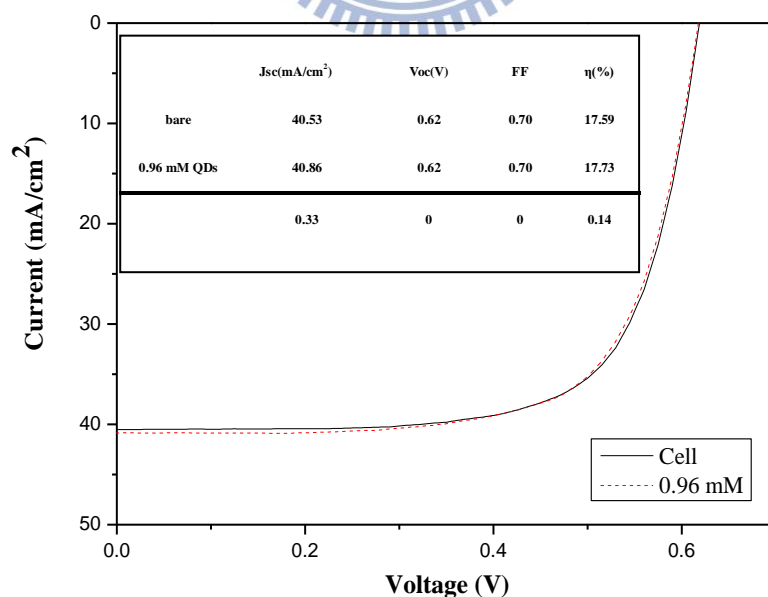


圖 48 塗佈 0.96 mM 濃度 CdTe 量子點太陽電池的電流-電壓曲線

圖 49 量子點的濃度較高，但效率卻比濃度低者(圖 48)上升為少，其原因可能與開路電壓有關，因前後測得電壓值不同，故效率變低。

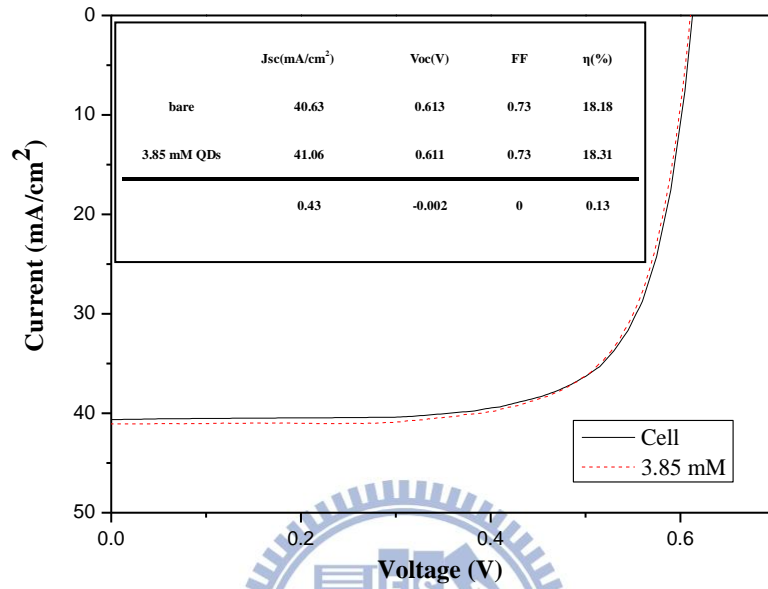


圖 49 塗佈 3.85mM 濃度 CdTe 量子點太陽電池的電流-電壓曲線

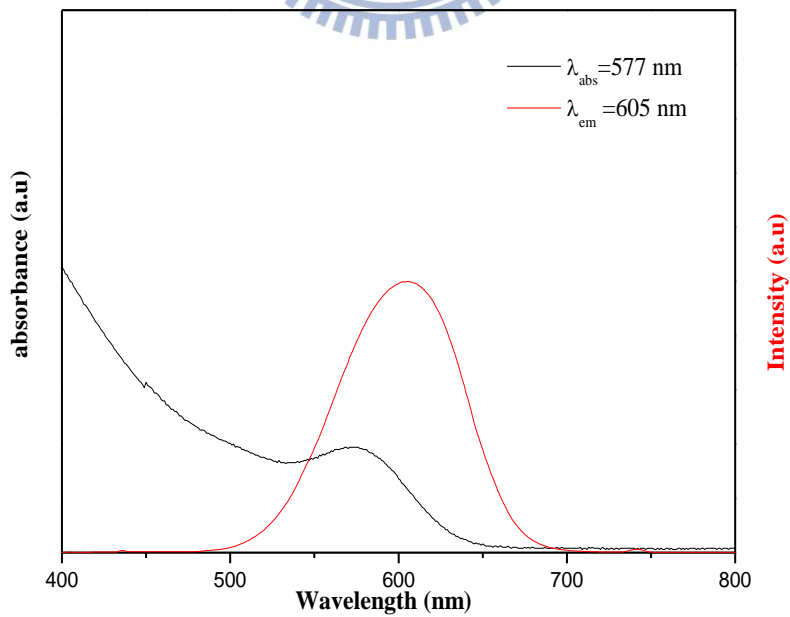


圖 50 CdTe@SiO₂ 的紫外/可見光吸收與放光光譜

4-5-3 塗佈 CdTe 量子點之太陽電池反射率之研究

圖 51 與圖 52 為塗佈兩種不同濃度的量子點於電池試片表面以探討其反射率變化的量測結果。圖中顯示在紫外光區的反射率值隨 CdTe 量子點濃度增加而呈下降，其原因可能為紫外光被所塗佈的量子點所吸收，因此反射率呈現下降。故塗佈量子點於電池試片上，絕大部分的光仍被電池抗反射結構導入元件內部，亦即不會影響既有電池試片的抗反射率，又可產生額外光捕獲的價值。但圖 52 中隨量子點的濃度增加，在可見光區域的反射率呈現明顯上升，其可能原因為過度堆積量子點在角錐狀的電池試片上[見圖 47 (b-1)]，加上量子點為全面向發散發光，故被反射光子變多，造成反射率上升。^[46]

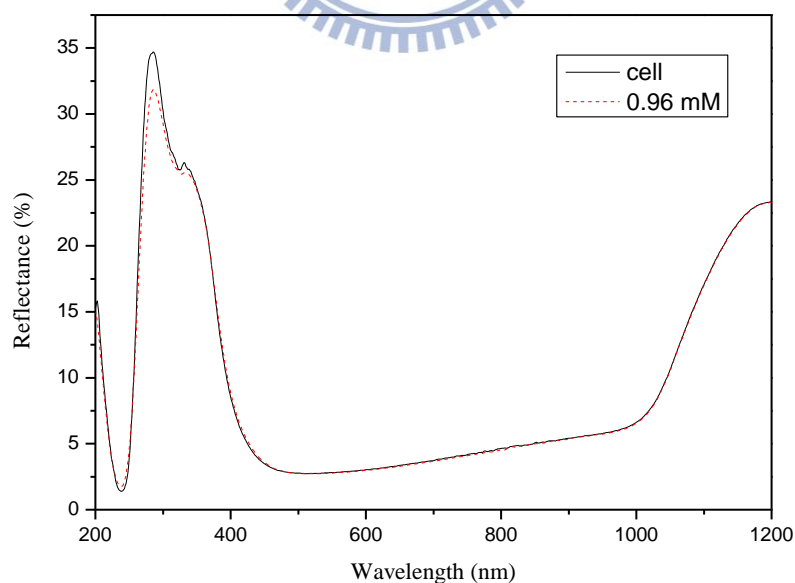


圖 51 以 0.96 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池反射率與波長之關係

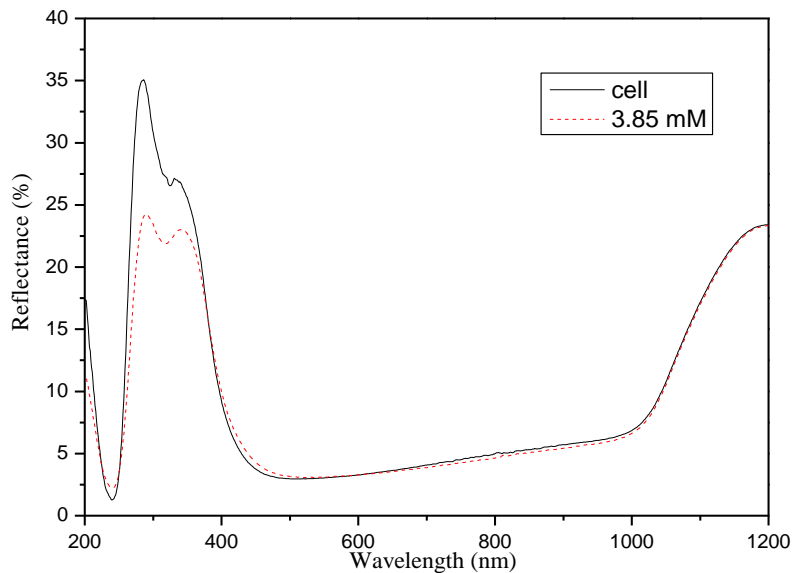


圖 52 以 3.85 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池反射率與波長之關係

4-5-4 外部量子效率量測表現

圖53與圖54顯示以不同濃度量子點塗佈太陽能電池EQE與波長之關係，兩圖中顯示紫外光確實能夠被量子點轉移成可見光，並進入元件內部且被 $p-n$ 界面所利用。可見光區的量子效率也發現有提升的現象，此證明奈米螢光粉具有發光等方向性，額外增加了光吸收。圖55為各波段量子效率提升的比例，由於本校奈米科技中心的外部量子效率(EQE)量測系統在波段500 nm以上因機台雜訊之因素，量測數值會有上下跳動現象，故此波段誤差值很大。而在高濃度量子點塗佈太陽能電池中，波長為400 nm左右波段其效率提升比例反而呈現下降，此可能因為圖52中太陽能電池表面反射率在此波段上升所致。

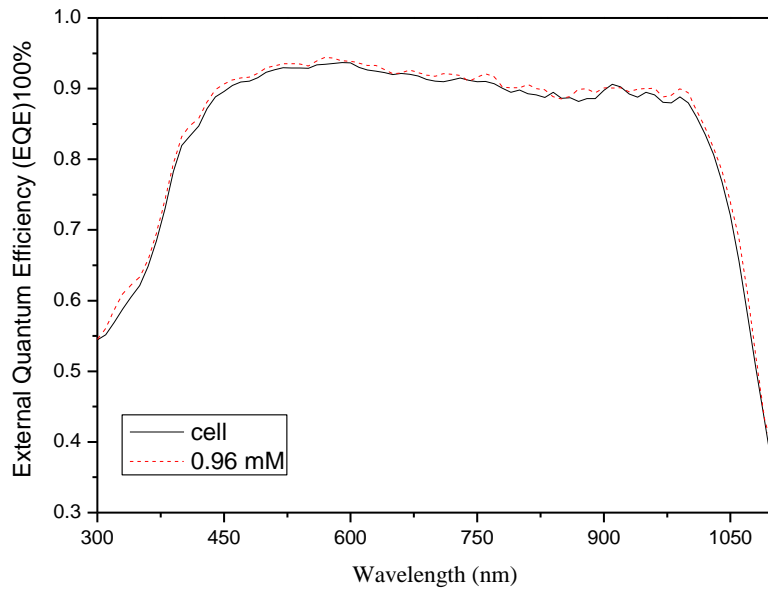


圖 53 以 0.96 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池 EQE 與波長之關係

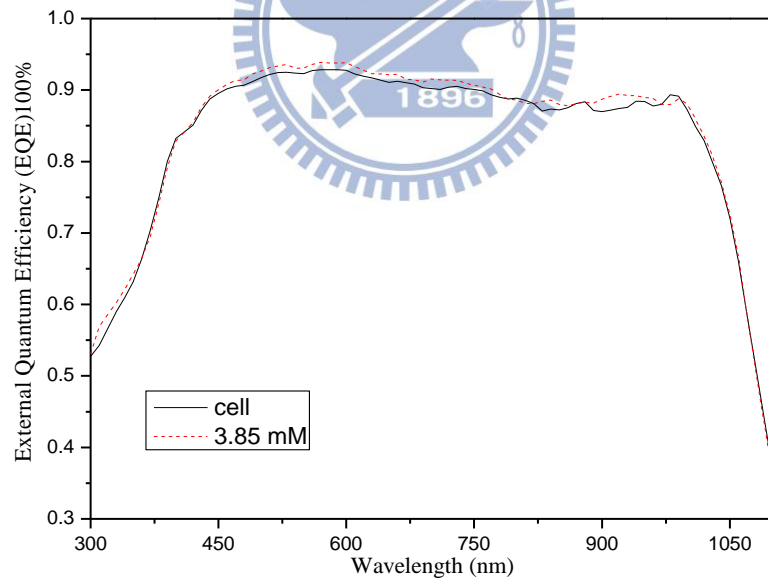


圖 54 以 3.85 mM CdTe 量子點塗佈太陽能電池 EQE 與波長之關係

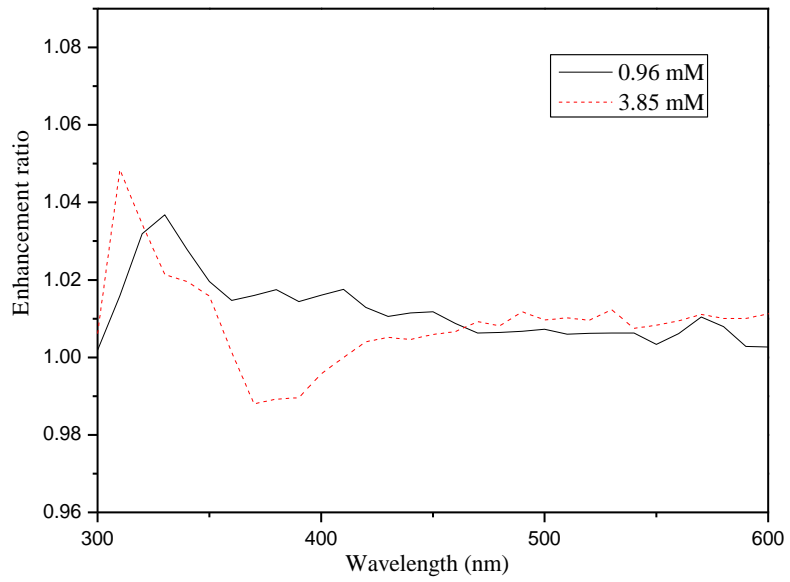


圖 55 不同濃度量子點塗佈太陽能電池的量子效率提升與波長之關係



第五章 結論

本研究利用微波加熱輔助水熱法合成不同有機分子包覆的水溶性CdTe量子點，藉由一定的Cd/Te莫耳比、相同反應pH值與反應溫度，控制微波加熱時間長短，可合成一系列發光波長不同之量子點。根據紫外/可見光吸收光譜的第一特徵吸收峰波長，利用Yu等人所提出公式估算，可知量子點粒徑大小與能隙值，TEM之影像所測定的粒徑數據與計算值比較，差異在誤差範圍內。量子點發光效率測量係以市售核殼CdSe/ZnS量子點為標準品，利用光譜吸收值對螢光光譜積分面積作圖，即可求得量子點樣品之相對效率，而XRD圖譜則證實量子點為面心立方晶體結構。

本研究所合成CdTe量子點具備下列五大優勢:

- (1) 利用微波加熱輔助技術，可節省合成CdTe量子點所需的時間。
- (2) 藉由兩段式微波加熱，可提升CdTe量子點螢光量子效率。
- (3) 改變微波加熱時間長短，可得到不同粒徑尺寸之量子點。
- (4) 以GSH-包覆CdTe量子點的螢光效率最高可達到57%。
- (5) 利用Stober製程可成功地藉由單一步驟，製備二氧化矽包覆量子點(CdSe@SiO₂)，可提升量子點本身之穩定性。

本研究的應用有二:

一、將效率較高帶有羧基的水溶性的GSH包覆CdTe量子點與葉酸分子鍵結，利用葉酸分子與腫瘤細胞膜表面的高親和性，構成腫瘤標靶性的螢光探針，即可對腫瘤細胞進行標記和檢測。

二、合成CdTe@SiO₂，並將其均勻旋轉塗佈在太陽能電池表面，利用發光材料進行光轉移機制，將單晶矽電池試片浪費掉的紫外光波段轉換成可見光波段，促使傳統電池試片在紫外光波段的反射率明顯下降，能量轉換效率最高可提升0.14%，由於量子點的吸收與放光光譜有部分重疊，故放光會再被吸收，導致效率提高不多。

本研究未來展望如下：

1. 藉由微波加熱輔助法，合成量子效率更高與吸放光波段能夠與太陽能電池匹配之量子點。
2. 改變不同包覆劑，以合成不同發光波長之CdTe量子點。
3. 由於鎘為毒性金屬，若在量子點外包覆一層二氧化矽，即可降低其本身之毒性，故可在SiO₂表面接上胺基進行修飾，以應用在生物顯影上。

參考文獻

1. 葉昭佩, 硒化鎘半導體奈米晶體的合成及其在薄膜製背上的應用, 國立中正大學碩士論文, 台灣 (1999)
2. 王慧茹, 水溶性碲化鎘量子點之製備與其在太陽能電池之應用, 國立交通大學碩士論文, 台灣 (2008)
3. 曹茂盛, 關長斌, 徐甲強, 奈米材料導論, 學富文化事業有限公司, 台灣 (2002)
4. 梁筠琪, 利用微波輔助水熱一鍋化製程合成水溶性碲化鎘量子點及其生化檢測之應用, 國立交通大學碩士論文, 台灣 (2010)
5. 鄭凱安, 馬仁宏, 林殿琪..等人, 奈米科技專利研究系列-第三輯 量子點光電應用專利地圖及分析, 行政院國家科學委員會科學技術資料中心, 台灣 (2003)
6. S. Wang, D. G. Choi, S.M. Yang, Adv. Mater., 14.1311 (2002)
7. D. G. Choi, S. G. Jang, H. K. Yu, S. M. Yang, Chem. Mater, 16,3410 (2004)
8. 林鴻明, 林中魁, 奈米科技應用研究與展望, 工業材料 179 期, 90年11月, 74-91頁
9. 奈米時代-實現與夢想, 中國輕工業出版社
10. L. Liang, M. Subirade, J. Phys. Chem. B., 114, 6707 (2010)

11. 林明獻, 太陽電池技術入門, 全華圖書股份有限公司, 台灣 (2008)
12. 蕭仁杰, CdSe 螢光量子點應用於發光二極體的研究, 國立交通大學碩士論文, 台灣 (2007)
13. X. G. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5343 (1998)
14. M. Haase, D. V. Talapin, A. L. Rogach, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2260 (2001)
15. X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. Alivisatos, *Nature*, 404, 59 (2000)
16. Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 183 (2001)
17. L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12700 (2000)
18. A. Mews, A. Eychmuller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 98, 934-941 (1994)
19. M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, 100, 468 (1996)
20. L. Qu, Z. A. Peng, X. G. Peng, *Nano. Lett.*, 1, 333 (2001)
21. 楊智惠、黃耿祥、王英基、林裕城, 量子點奈米彩虹標籤, 科學發展, 台灣 (2008)
22. P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano. Letter.*, 1, 333 (2001)
23. X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am.*

- Chem. Soc., 119, 7019 (1997)
24. Y. Tian, T. Newton, N. A. Kotov, D. M. Guldi, J. H. Fendler, J. Phys. Chem., 100, 8927 (1996)
25. L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc., 109, 5649 (1987)
26. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 112, 1327 (1990)
27. 周靜怡, II-VI 族半導體奈米晶粒(量子點)之合成與光學性質分析, 國立交通大學碩士論文, 台灣 (2003)
28. J. E. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 98, 4109 (1994)
29. H. Noglik, W. Pietro, J. Chem. Mater., 6, 1593 (1994)
30. H. Chen, L. Li, S. Cui, Dider Mahounga, Jun Zhang, Yueqing Gu, J Fluoresc. , 21, 793–801 (2011)
31. 江柏叡, 碲碲化鎘奈米微粉之合成與特性研究, 國立成功大學碩士論文, 台灣 (2005)
32. P. Suriamoorthy, X. Zhang, G. Hao, A. G. Joly , S. Singh, M. Hossu, X. Sun, W. Chen, Cancer Nano., 1, 19–28 (2010)
33. J. Y. Chang, G. Q. Wang, C. Y. Cheng, W. X. Lin, J. C. Hsu, Journal of Materials Chemistry., 10.1039/b000000x
34. X. Pi, Q. Li, D. Li, D. Yang, Solar Energy Materials & Solar Cells.,

- 95, 2941–2945(2011)
35. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.*, 15, 2854-2860 (2003)
36. A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst*, 108, 1067(1983)
37. J. Yuan, W. Guo, E. Wang, *Anal. Chem.*, 80, 1141(2008)
38. E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9090(2003)
39. J. Guo, W. Yang, C. Wang, *J. Phys. Chem. B.*, 109, 17467(2005)
40. Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, W. Y. Lai, Q. L. Fan, L. H. Wang, W. Huang, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 13352 (2006)
41. M. Xue, X. Wang, H. Wang, B. Tang, *Talanta.*, 83, 1680-1686(2011)
42. L. Zhou, C. Gao, X. Hu, W. Xu, *Applied Materials & Interfaces*, 2, 1211-1219 (2010)
43. P. Yang, N. Murase, M. Suzuki, C. Hosokawa, K. Kawasaki, T. Kato, T. Taguchi, *Chem. Comm.*, 46, 4595 (2010)
44. P. Yang, N. Murase, J. Yu, *Colloids and Surfaces A.*, 385, 159 (2011)
45. P. Yang, M. Ando, T. Taguchi, N. Murase, *J. Phys. Chem. C.*, 114, 20962–20967(2010)
46. A. Schroedter, H. Weller, R. Eritja, W. E. Ford, J. M. Wessels, *Nano*

Letter.,2, 1363-1367 (2002)

47. C.K. Huang, Y.C. Chen, W.B. Hung, T.M. Chen, K.W. Sun, W.-L. Chang, Progress in Photovoltaics: Research and Applications., DOI: 10.1002/pip.2222 (2012)
48. C. C. Lin, H.C. Chen, Y. L. Tsai, H. V. Han, H. S. Shih, Y. A. Chang, H. C. Kuo, P. Yu, Optics Express.,20, A319 (2012)

