

# 中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

探究精神獎

050206

「膜」力無窮-量子點薄膜應用發想及探討

學校名稱：桃園市立武陵高級中等學校

作者： 高二 徐羽萱 高二 鄭皖顛	指導老師： 郭珉翔
-------------------------	--------------

關鍵詞：量子點、鈣鈦礦、顯示器

## 摘要

本研究是分別利用細胞粉碎及磁石攪拌兩種方式，混合不同濃度的量子點前驅物，做成多種發光強度的量子點薄膜，並探討其對發光效率的影響。研究中藉由調整前驅物之濃度以控制量子點的發光效率。此外，為達到量子點長時間穩定的需求，實驗中在量子點溶液中加入高分子聚合物-聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）中，並且順利製造出實驗期待的綠光量子點膜。

藉由探討量子點濃度及實驗中的變因對量子點薄膜之發光強度、發光效率的影響，最後以藍光 LED 激發 100  $\mu$ l 的細胞粉碎綠量子點薄膜，再加入紅光，成功混合出白光。

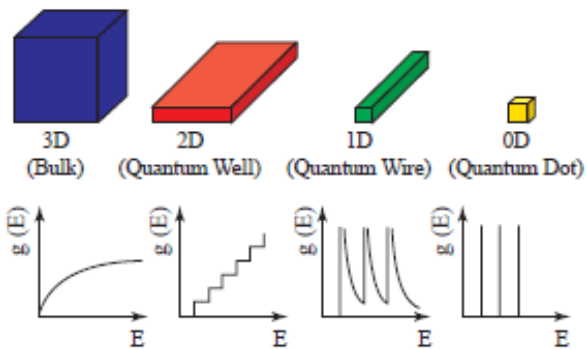
研究結果顯示量子點薄膜混合出的白光色彩更飽和、色域更廣。期待未來有機會應用在新制顯示器如投影機、電腦螢幕等應用。

## 壹、研究動機

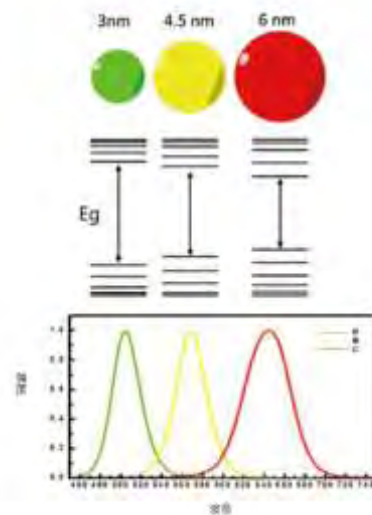
在網路上看到近期推出的 QLED 量子點電視，蔚為風潮。使我們不禁思索為何量子點有著如此驚艷世人的魔力，得以在激烈的市場中獨占鰲頭，獲取人們極高的關注。

幾經探究後了解到量子點是粒徑為 1~10 nm 之半導體晶體，當其電子在分子軌域中的能階跳躍時，會產生光波及些許熱能，而能階寬度與其發射出之光波波長有著密切的關聯（教學單元：基礎化學-電子能階與軌域）。而當粒子尺寸變得更小，其能隙會變得更大，這便是為何量子點能與其他塊材做出極大之差異，能使其做到傳統 LED、OLED 無法達到之高對比、廣色域之優勢。（教學單元：基礎物理-原子光譜）（圖一、二）

且隨著環保意識的抬頭，綠色化學的應用逐漸受到重視。綠色化學的理念是運用低毒甚至無毒無害的原料從事生產，試圖從製程上消除污染，對此，我們選擇的原料乃是此實驗的一大特色，使用毒性較低的鈣鈦礦( $\text{CsPbBr}_3$ )代替現今業界所選用之有毒硒化鎘( $\text{CdSe}$ )材料，得以大幅降低對環境的負擔。此項特質正是符合永續發展概念中，兼顧經濟與環保的要求。



圖一、對應 0D(零維)量子點與其餘相關  
半導體之吸收光譜示意圖



圖二、量子點尺寸相對於能隙大小與放  
出之螢光波長之示意圖

## 貳、研究目的

### 一、 減低原料對環境的傷害

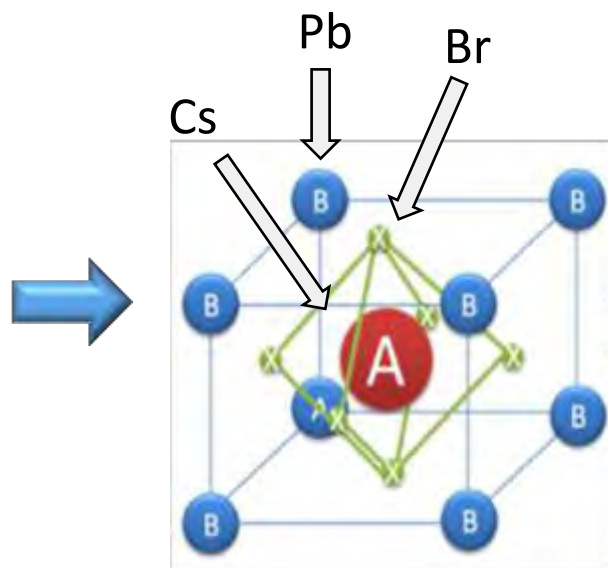
現今量子點成分主要為 CdSe/CdS，其中含有鎘的成分，對環境的污染很大，故本實驗將原料改為毒性較低的鈣鈦礦結構  $ABX_3$ — $CsPbBr_3$ ，減少對環境的危害。

CdSe/CdS



圖三、鎘對環境影響示意圖

鈣鈦礦  $ABX_3$  ( $CsPbBr_3$ )

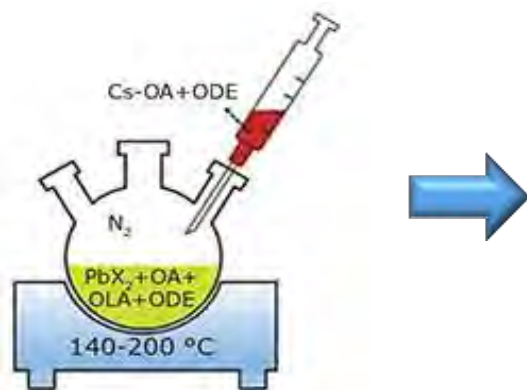


圖四、鈣鈦礦晶體結構示意圖

## 二、製程簡易、降低生產成本

目前業界常使用高溫熱注法萃取量子點，而本實驗利用室溫合成法即可合成出量子點，且維持量子點的發光效率，可大幅降低製程的生產成本。

### 高溫熱注法



圖五、高溫熱注法實驗示意圖

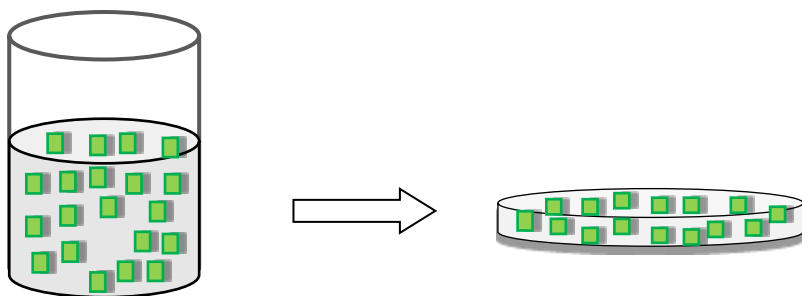
### 室溫合成法



圖六、室溫合成法實驗示意圖

## 三、提升量子點膜之穩定性

由於 CsPbBr<sub>3</sub> 量子點容易受極性溶劑(例如：水、空氣)影響，造成穩定性較低，使應用受限，故利用 PMMA 包覆量子點製成薄膜，解決低穩定性的窘境。

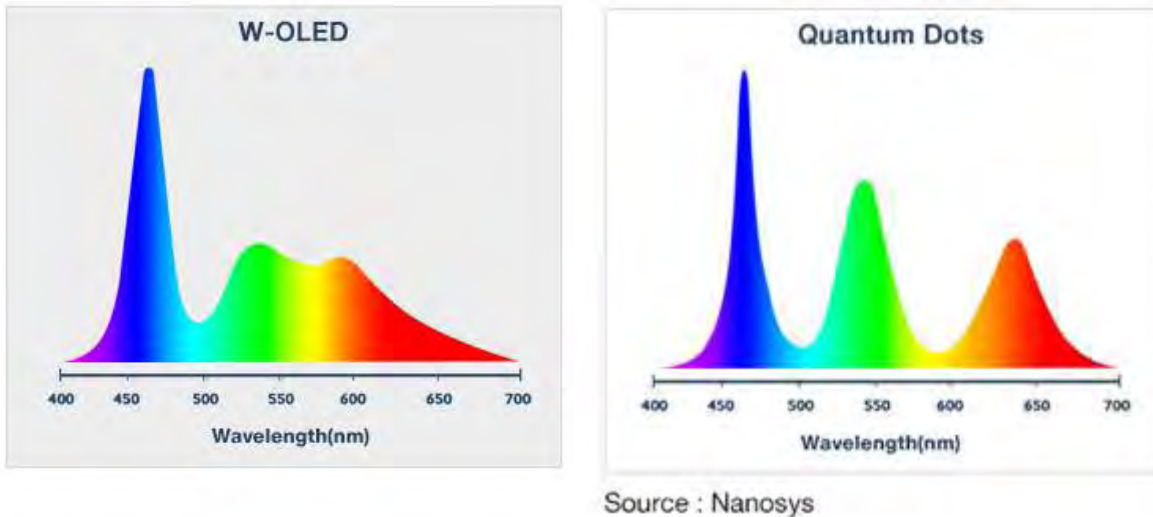


圖七、量子點萃取液透過 PMMA 包覆而形成薄膜示意圖

#### 四、提升量子點在市場應用上的潛力

CsPbBr<sub>3</sub> 主要訴求除了無鎘之外，在價格上也具有極高之競爭力。由於鈣鈦礦量子點能達到高量子效率及穩定性，同時吸收光的能力也較 CdSe 高出三倍以上，相對用量即可較少。

未來若能將其應用在 LED 上，可提高顏色的色純度，相較於現今常使用的 W-OLED 而言，有機會展現出高對比、廣色域的優點。

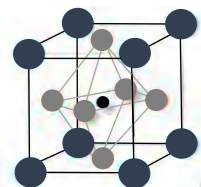


圖八、QLED 輸出的光譜與 W-OLED 輸出的光譜對比示意圖

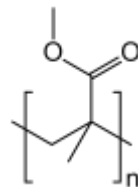
### 參、研究設備及器材

#### 一、實驗試劑：

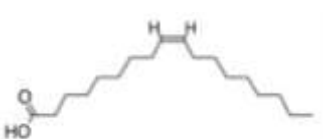
(一)、鈣鈦礦(CsPbBr<sub>3</sub>)



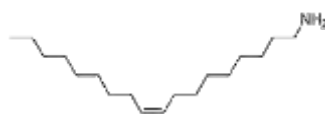
(二)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)



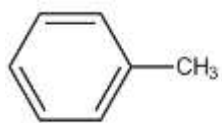
(三)、油酸(OA)



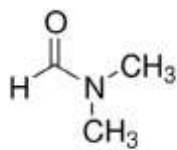
(四)、油胺(OLA)



(五)、甲苯(Toluene)



(六)、二甲基甲醯胺(DMF)



二、實驗器材：

- (一)、超音波細胞破碎機(Ultrasonic Processor)
- (二)、電磁攪拌器(magnetic stirrer)
- (三)、積分球(integrating sphere)
- (四)、紫外光-可見光光譜儀(UV Visible Spectrophotometer)
- (五)、真空乾燥機(VCD)
- (六)、紫外線 UV 燈(ultraviolet light)
- (七)、移液器(pipette)
- (八)、取樣瓶(sampling bottle)

## 肆、研究過程或方法

### 一、研究思考流程

在網路上看到近期推出的 QLED 量子點電視，好奇什麼是量子點，於是開始上網查詢相關資料。

近幾年開始，鈣鈦礦材料量子點研究越來越多，看到有一篇 2016 利用室溫即可合成出量子點，簡單又有趣，故利用此方法來設計本實驗流程。

實驗一：利用室溫合成法，合成  $\text{CsPbBr}_3$  量子點溶液。  
設計不同「**實驗製程-(1)磁石攪拌、(2)細胞粉碎機**」，搭配「**不同濃度**」，探討合成**量子點的最佳方法**，和量子點存在**液體內的最佳濃度**。

實驗二：利用 PMMA 高透光率的高分子材料，包覆量子點，形成量子點薄膜，提高穩定性。  
引用實驗一最佳合成方法的結果，搭配「**不同濃度**」，探討量子點在 **PMMA 膜中最佳濃度**。

利用實驗二數據最好的量子點-PMMA 膜，為了搭配課堂上學過的光的**三原色-RGB**，**製做出簡易的顯示器**。

實驗三：  
利用藍光 LED 與實驗二數據最好的量子點-PMMA 膜(綠光膜)，搭配手電筒白光+紅色玻璃紙(紅光)，產生白光。

綜合以上實驗結果，歸納總結並提出未來規劃。

未來展望：  
利用文獻所述，改變鈣鈦礦鹵素成分，即可改變量子點能階，發出不同顏色的色光，故未來可嘗試使用實驗二之方法，做出紅光量子點 PMMA 膜，取代市面之紅光來源。

## 二、 實驗過程

### (一)、 實驗一：利用室溫合成法，合成 CsPbBr<sub>3</sub> 量子點溶液

#### 1. 實驗設計：

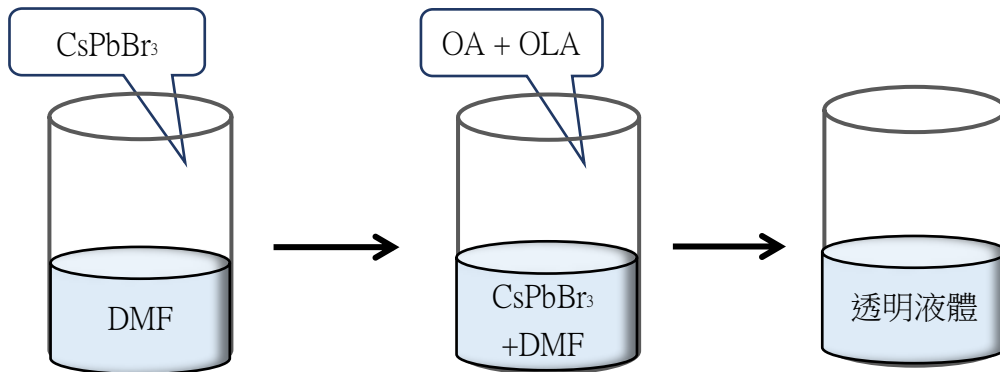
- (1)利用不同實驗製程，細胞粉碎和磁石攪拌，討論何種製程效率較高。
- (2)同種實驗製程，改變不同濃度，討論量子點在溶液中最佳濃度。

#### 2. 實驗目的：

- (1)了解如何合成量子點，確認量子點成分為 CsPbBr<sub>3</sub>。
- (2)找出合成量子點的最佳方法，和溶液中量子點的最佳濃度。

#### 3. 實驗原理：

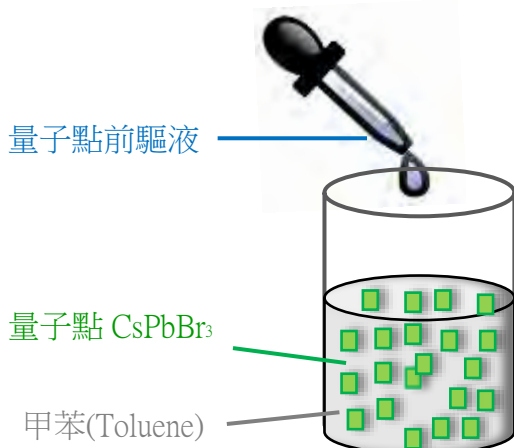
##### (1)製作量子點前驅液(Precursor)



先加入極性溶劑(DMF)  
溶解鈣鈦礦量子點材料。

後加入 OA/OLA 螯合劑(配體)，  
使量子點尺寸更小，並防止其互相團聚，形成透明溶液。

##### (2)合成量子點溶液



利用非極性溶液(甲苯)，和 DMF 互溶，  
但是不溶量子點 CsPbBr<sub>3</sub>。  
即可萃取析出量子點 CsPbBr<sub>3</sub>。

因為量子點為 1~10nm 的顆粒大小，  
故可以懸浮在液體當中，且為清澈溶液。



#### 4. 實驗目的

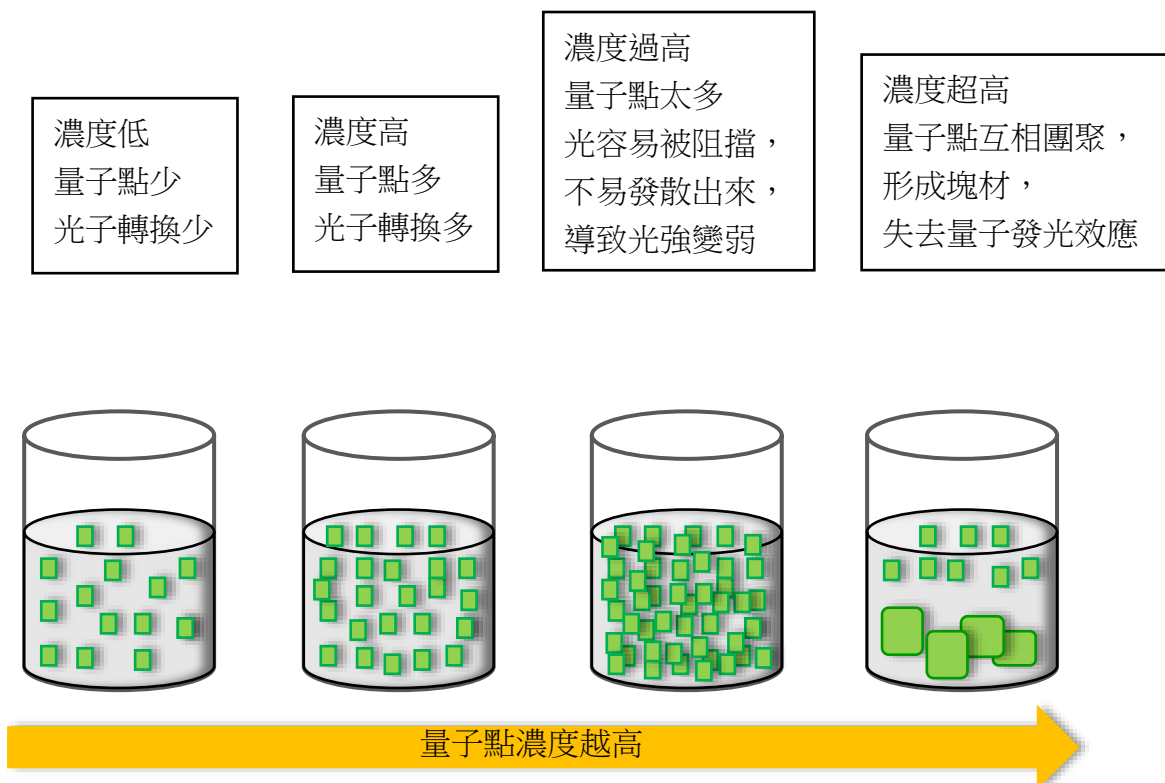
##### (1)找出量子點的合成最佳製程

在合成量子點溶液時，利用磁石攪拌和細胞粉碎的方式，我們預期不同能量在析出量子點時，會有不同的效果，例如：析出的顆粒大小不同，析出的速度不同等等，有助於我們找出合成的較佳製程。

##### (2)找出最佳量子點分散濃度

因為量子點非常小可以懸浮分散在液體當中，當量子點量少的時候，光子轉換發出的光較少，所以我們為了增加光的轉換效率，增加了量子點的濃度，但是在一定的溶劑量中，濃度提高，量子點存在的空間變擠，故碰撞機會增加，容易互相作用，使量子點之間互相團聚，當團聚成大顆粒的時候，即從量子點變為塊材，失去量子點發光特性。

→加入不同量子點前驅物的量，以求最適合在溶液內的量子點濃度。



## (二)、實驗二：利用室溫合成法，製做 PMMA 量子點薄膜

### 1. 實驗設計：

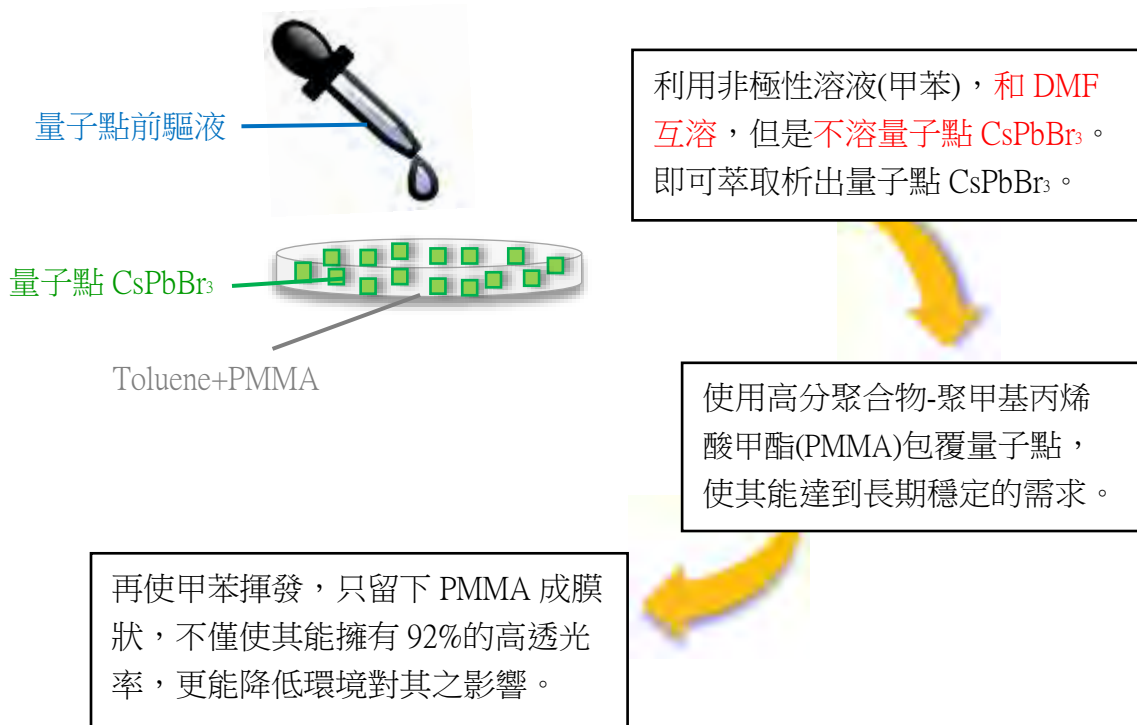
- (1)利用實驗一之最佳的製程(細胞粉碎)，
- (2)同種實驗製程，改變不同濃度，討論量子點在溶液中最佳濃度。

### 2. 實驗目的：

- (1)找出細胞粉碎製程中之量子點最佳濃度。
- (2)並加入 PMMA 使量子點萃取液成為膜狀，以利儲存與應用。

### 3. 實驗原理：

- (1)製作量子點前驅液(同上製程)
- (2)合成量子點膜

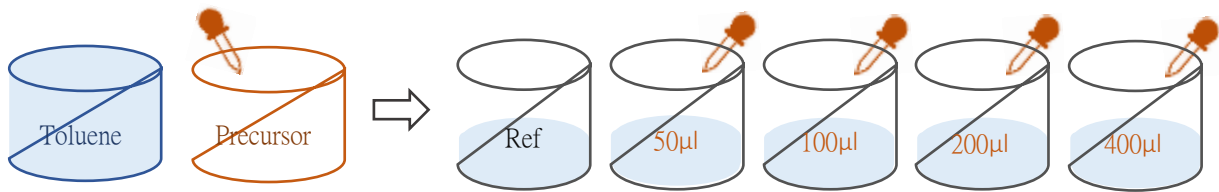


## (三)、薄膜與萃取液優劣分析

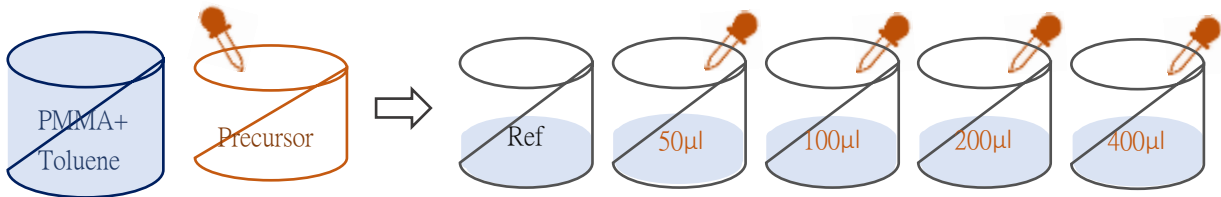
量子點薄膜的製程雖較萃取液複雜，但其穩定性及發光效率皆比萃取液更為有優勢，再者，薄膜的應用也較萃取液廣泛許多，故本實驗選擇以量子點薄膜為主要研究對象。

#### (四)、綜合實驗：改變參數(變因：萃取模式及萃取量)

1. 實驗一：在 Toluene(10ml)中改變量子點濃度( $\mu\text{l}$ )



2. 實驗二：在 PMMA(2g)+Toluene(8ml)中改變量子點濃度( $\mu\text{l}$ )



(1)步驟一：

將溶液分裝於取樣瓶中，且區分為磁石攪拌與細胞粉碎兩種處理方式(實驗組各為 4 瓶+對照組 1 瓶)，並貼上標籤以利辨識。

(2)步驟二：

**磁石攪拌：**

將磁石放進取樣瓶中，並置於磁石攪拌機上，於攪拌時加入 Precursor，室溫攪拌約 3 分鐘。

**細胞粉碎：**

將取樣瓶至於細胞粉碎機內，\*設定參數，於啟動同時加入 Precursor 粉碎三分鐘即可。(為避免超音波震盪使溫度急速升高恐影響實驗結果，可隔水加冰塊降溫)

\*粉碎機參數：P.ON(9.9sec)/P.OFF(1.0sec)/intensity(3block)

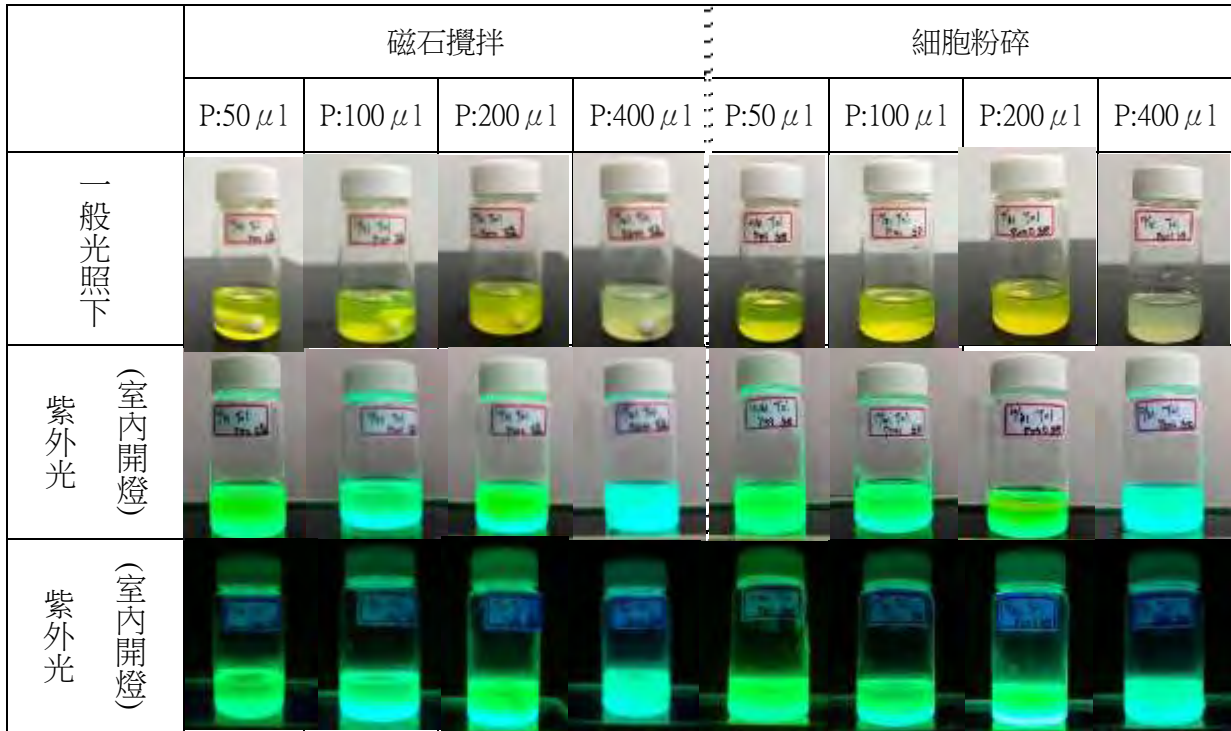
(實驗一、二的製程方式均以此步驟進行，只改變萃取之材料)



圖九、Toluene 中改變參數中細胞粉碎與磁石攪拌之萃取液外觀

## 伍、研究結果

### 實驗一：磁石攪拌、細胞粉碎合成 CsPbBr<sub>3</sub> 量子點溶液



圖十、(左)磁石攪拌(右)細胞粉碎萃取液圖示(溶劑：Toluene)

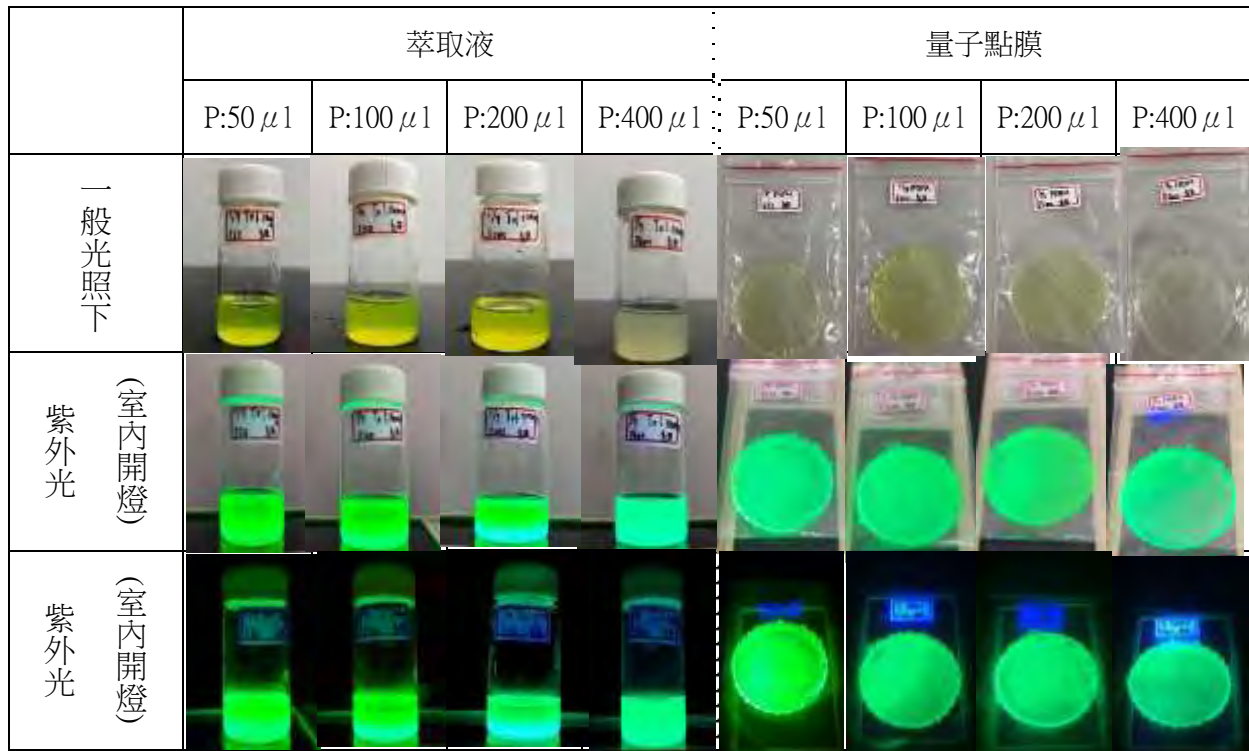
一、以萃取液為基礎做試驗，分析磁石攪拌與細胞粉碎改變光照及前驅物之濃度，觀察其趨勢與發光效率之比較，可發現以下優劣：

(一)、正常光照下，可觀察到萃取液因為前驅物之濃度高低，緩緩從透光淡黃色(P:50  $\mu$ l)轉變為濃黃色(P:100、200  $\mu$ l)，而最後更成濁白色之液體(P:400  $\mu$ l)。由此可知，量子點在濃度多寡漸增時，會相互緩慢聚集，而甚至團聚成大分子(濁白色)，成為塊材，而失去其用途。

(二)、承上，可觀察到細胞粉碎較於磁石攪拌之萃取液，更為深且透光，而在最後團聚現象出現時(P:400  $\mu$ l)，卻不如磁石攪拌萃取液那般混濁，反而較透明，推測是因細胞粉碎機使其團聚行為減少，效果較好。

(三)、總括而言，除了粒子大小影響發光效率，濃度對其也是一大關鍵，但量子點濃度與其效能也並非完全正比成長。可概述其濃度至 P:400  $\mu$ l 時，便會因發生團聚效應失去其特性。

## 實驗二：細胞粉碎合成 CsPbBr<sub>3</sub> 量子點膜



圖十一、細胞粉碎(左)萃取液(右)量子點膜圖示(溶劑：Toluene+PMMA)

註：



將萃取液滴入鋁皿，再將其放入真空乾燥機加熱，藉此揮發甲苯，剩餘 PMMA 於鋁皿中，使其成膜狀，便於下述研究及應用。

二、由實驗一之磁石攪拌與細胞粉碎之分析探討，可知細胞粉碎之發光效率較有優勢，因此，由細胞粉碎萃取液再加入高分聚合物-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)時，便不再討論磁石攪拌。

(一)、分析萃取液及量子點膜，可觀察到發光效率並未因加熱成膜時而較差，依然保持著原有的發光效能，並且更利於應用。

(二)、以肉眼辨識，在一般光照下可發現 P:100  $\mu$ l 之量子點膜具較佳的發光效能，可預估此濃度的效益較具優勢，但實際數據仍須於下階段深入探討比對。

(三)、在 P:400  $\mu$ l 的量子點膜已幾乎為透明色，但放置於紫外光下照射時，仍具發光之特性，能證實量子點並未在薄膜中消失，只是由於再吸收作用使其發光效率下降、效能變差。

### 實驗三：製作簡易顯示器(紅光、藍光 LED、綠光量子點膜)

#### 一、實驗設計：

利用光的三原色-RGB 疊色之概念，利用藍光 LED 照射量子點膜(綠光膜)，搭配手電筒白光+紅色玻璃紙(紅光)，產生白光。

#### 二、實驗目的：

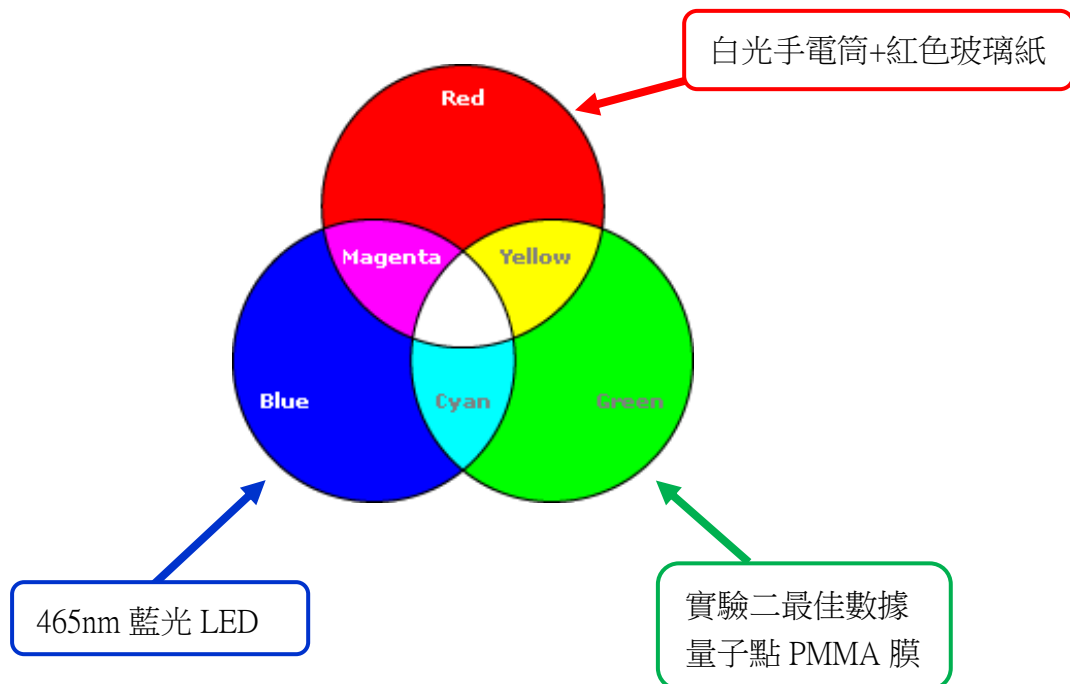
利用實驗二最佳的參數：細胞粉碎、濃度為 100ul 的量子點 PMMA 膜為綠光膜，製作簡易型的白光，期許未來可以應用於顯示器上。

#### 三、實驗原理：

##### (一)、紅色玻璃紙

不同顏色的玻璃紙只能讓特定顏色的光通過，而紅色的玻璃紙是吸收了藍、綠色的光通過，讓紅光通過。

##### (二)、光的三原色

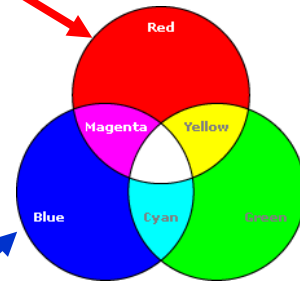


實驗三：製作簡易顯示器(紅光、藍光 LED、綠光量子點膜)

(一)、步驟一：白光+紅色玻璃紙



步驟一：以手電筒包覆紅色玻璃紙，製造出簡易紅光。



(二)、步驟二：純 LED 藍光

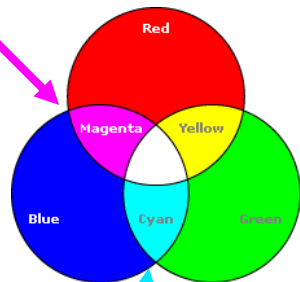


步驟二：465nm 之 LED 做為藍光光源。

(三)、步驟三：LED 藍光+(白光+紅色玻璃紙)



步驟三：混合紅光及藍光製造出紫光。

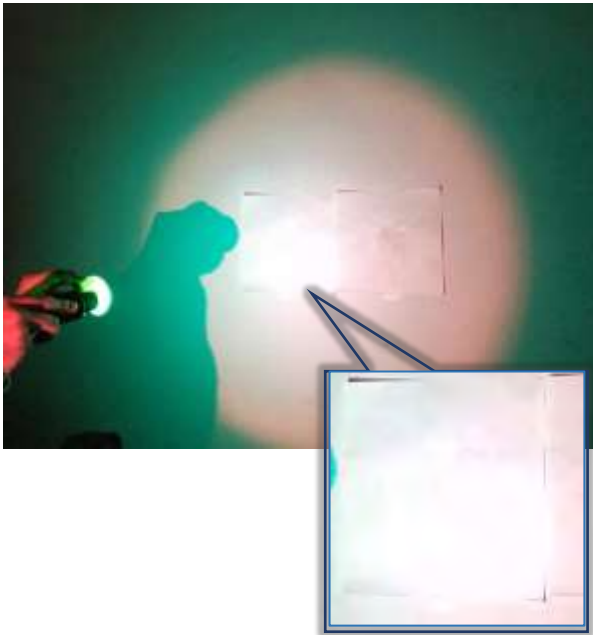


(四)、步驟四：藍 LED+PMMA 綠光亮子點膜

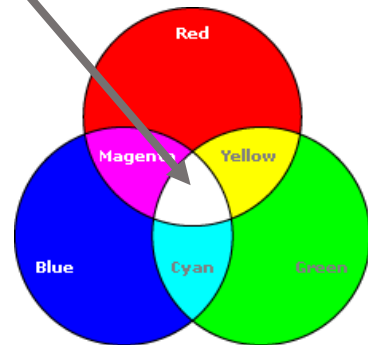


步驟四：將量子點膜放置在 465nm 光源前，以藍光激發量子點膜，混合出靛藍色。

(五)、步驟五：PMMA 綠光亮子點膜+ LED 藍光+(白光+紅色玻璃紙)



步驟五：將量子點膜放置在 465nm 光源前，以藍光激發量子點膜，並以 RGB 三原色混和出白光。



## 陸、討論

此次實驗主要合成出高效率量子點，解決量子點在溶液中不穩定的情形，利用高分子聚合物 PMMA 特性：高分子聚合物 PMMA 有著高達 92% 高透光性，因此不太會吸收入射光，且能有效濾除波長小於 300nm 的紫外光，更有高韌性、不怕水氧等優點，所以我們選擇將量子點溶液加入 PMMA 製成薄膜，並利用簡單的顏色三元素 RGB 原理，實際測試應用在顯示器中的可行性。

在製作完實驗後分析主要儀器為積分球，可看出其發光波長，看光的色純度，也可計算出其發光效率(PLQY)，再者利用紫外光-可見光吸收光譜儀，可看出其吸收光波段，綜合去討論分析量子點在各種濃度環境下的效率。

一、積分球原理：積分球是一種基本量測工具。由外打入積分球的光經過蒐集，在球殼內部形成擴散，達到均勻的效果。在經過球殼上的光偵測器做光、色度之量測。積分球內部



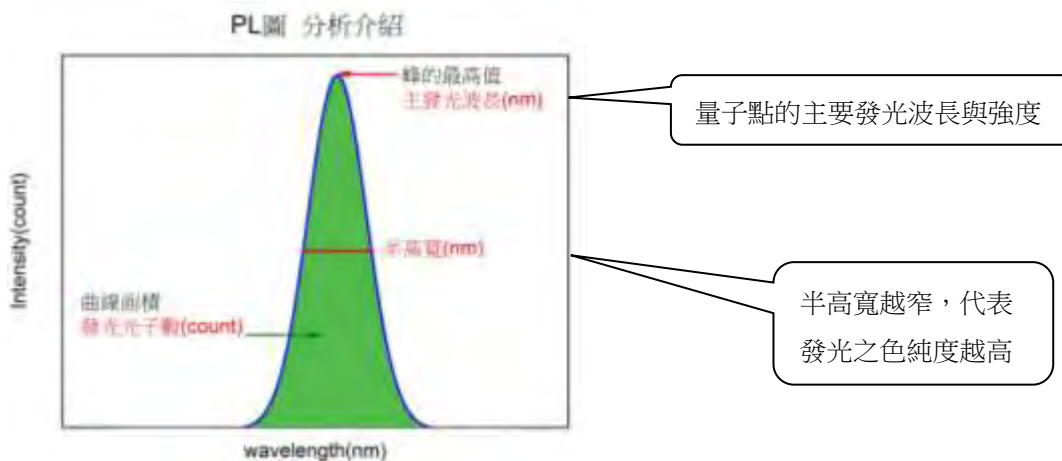
塗滿高反射率之材料-硫酸鋇，可達到高達 98%的擴散效果。光譜範圍包括紫外光、可見光、不可見光全波段 200-1800nm。

二、PL 圖原理說明：PL 圖全名 photoluminescence，名為光激發螢光頻譜，是利用雷射光激發電子，使電子躍升至激發態，而電子若從激發態回到基態，則會發出螢光，而我們使用積分球搜集電子跳躍散發出的螢光，再運用 excel 繪製出 PL 圖。

三、PL 圖的分析，首先，此趨勢圖的高峰代表量子點溶液的主要發光波長，再者，半高寬則代表發光之色純度，若半高寬越窄，代表發光之色純度越高，反之，若半高寬越寬，則代表色純度越低，其次，PLQY 為發光效率，是綠光的光子數/(原藍光發出的光子數-放入試片後的藍光光子數)，此比率越高，則代表發光效率越大，反之，若比率越小，發光效率則較差。

$$PLQY = \frac{\text{發出多少綠光光子數}}{\text{吸收多少藍光光子數}}$$

$$PLQY = \frac{\text{綠光發出的光子數}}{(\text{原藍光發出的光子數} - \text{放入試片後被試片吸收光子後的藍光光子數})}$$



四、在此次的量測中，我們使用 402、465nm 之紫外光和可見光進行量測，而量子點溶液的發光波長主要聚集在 510~530nm 之綠光。

五、402 光源雖為藍光，但肉眼可見主要是因為光的色散，並非因為 402 光源為可見光。

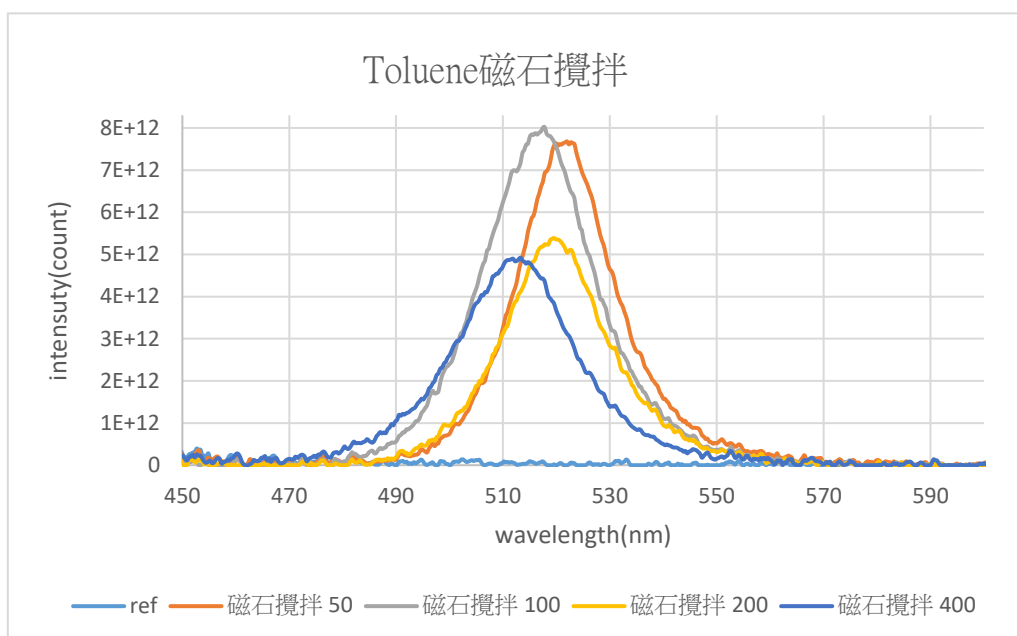
六、UV-VIS 原理：此儀器是以電磁波（紫外光-可見光）的連續光譜做為光源檢測樣品，用於研究物質對於光的特定波長再吸收之情形。

七、高分子聚合物 PMMA 特性：PMMA 有著高達 92%高透光性，不太吸收入射光，具高韌

性、可初步阻絕水氧且容易取得等優點，所以我們選擇將量子點溶液加入 PMMA 製成薄膜。

## 八、實驗一之數據量測

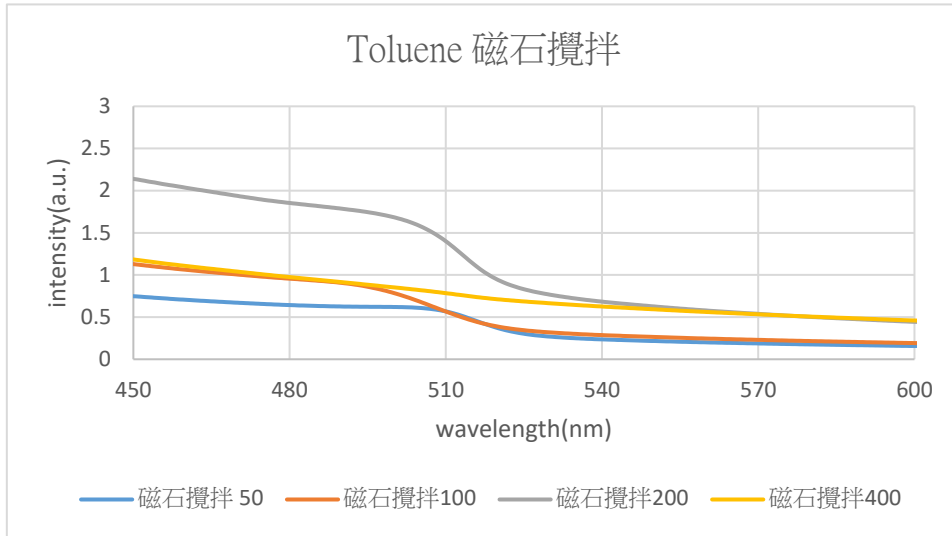
### (一)、Toluene 磁石攪拌之光子趨勢圖之分析



	ref	P:50	P:100	P:200	P:400
半高寬	0	22.3	25.6	24.3	27.1
主發光波長	無	521.76	516.6	519.72	512.0
PLQY	0	40%	42%	26%	28%

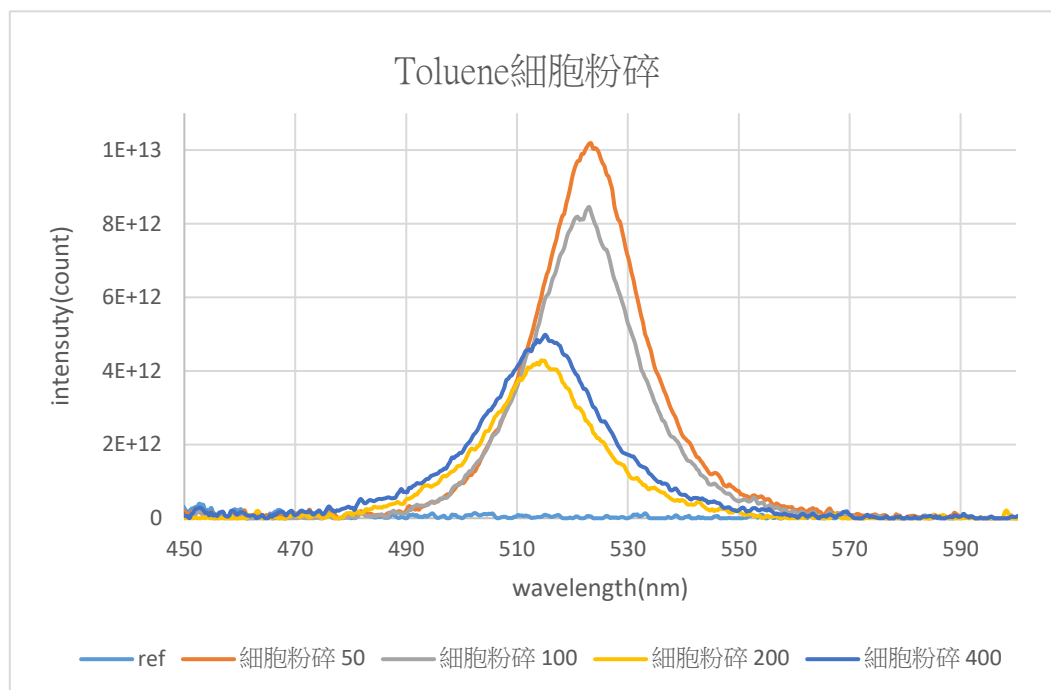
1. 在此圖中，P:100  $\mu\text{l}$  的趨勢線有稍稍偏左，主發光波長較偏向藍綠光，推測因為磁石攪拌須將量子點溶液混合均勻需要較長的時間，但我們為求實驗準確因此固定攪拌時間，故無法達到像細胞粉碎的高發光效率。
2. 在磁石攪拌的實驗中，P:100  $\mu\text{l}$  的發光效率有略大於 P:50  $\mu\text{l}$ ，因為濃度的提高而有較高的發光效率。
3. P:50  $\mu\text{l}$  半高寬為其中最窄，有著最高的色純度，但發光效率卻略低 P:100  $\mu\text{l}$ 。
4. P:100  $\mu\text{l}$  的趨勢線有稍偏藍光且半高寬較寬，不符實驗所需的高色純度綠光。
5. 在 P:400  $\mu\text{l}$  時，量子點溶液因濃度過高，造成量子點團聚而形成塊材，因此降低發光效率。

(二)、Toluene 磁石攪拌 UV-VIS 分析圖



1. 在此次的量測中，量子點溶液吸收 510nm 以下的光，而波長越短的光，其所含能量越多，所以量子點可以吸收強度較強的藍光轉換成能量較低的綠光。
2. 綜合 PL 圖、UV-VIS 的吸收圖，我們發現吸收光和輻射光重疊，此現象便稱為光的再吸收。
3. 再吸收現象為量子點吸收藍光轉換成綠光時，綠光（重疊波段處）可能被自己或周圍量子點吸收形成光源，導致整體發出的綠光發光效率下降。

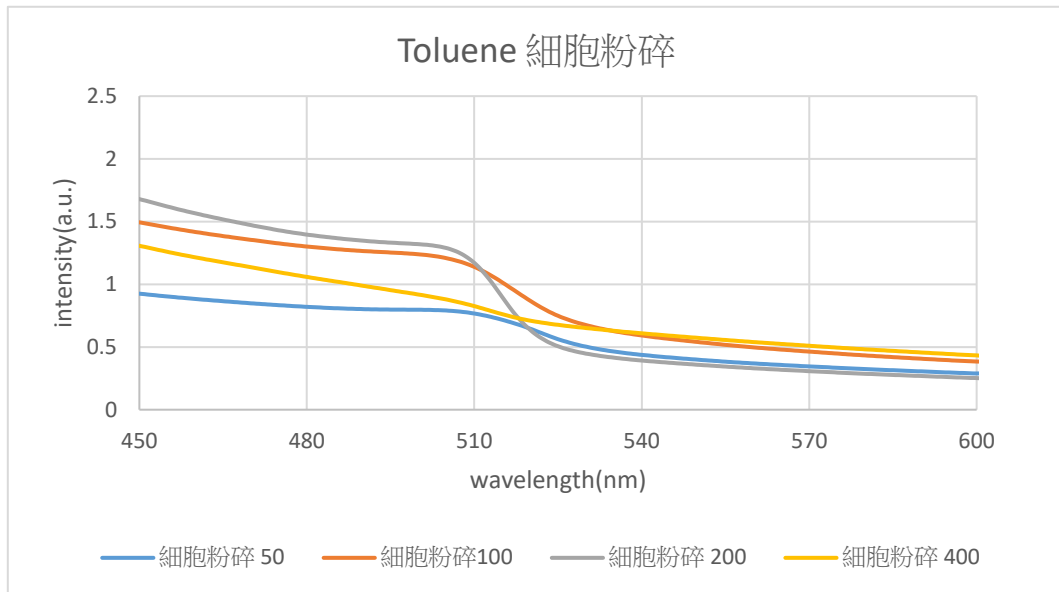
(三)、Toluene 細胞粉碎之光子趨勢圖之分析



	ref	P:50	P:100	P:200	P:400
半高寬	0	22.3	23.1	24.3	25.9
主發光波長	無	523.03	521.97	514.33	513.74
PLQY	0	50%	40%	17%	16%

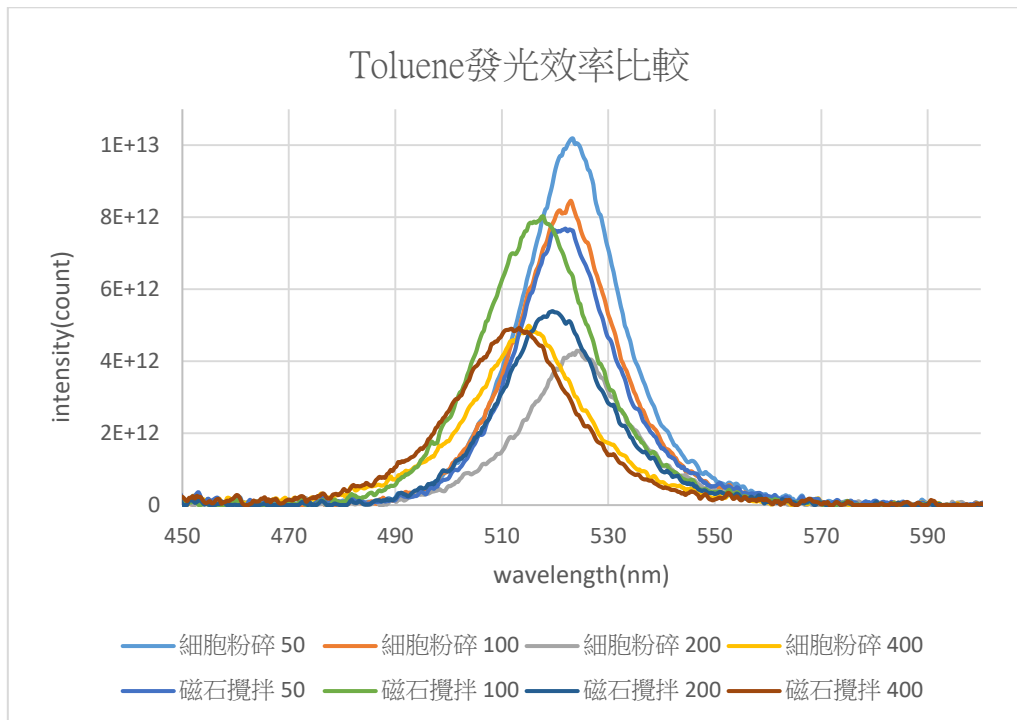
1. 在此次的量測中，P:50  $\mu$ l 與 P:100  $\mu$ l 都有不錯的發光效率，同時其色純度以及半高寬的表現也都與磁石攪拌的結果相近。尤其是 P:50  $\mu$ l 的 PLQY 達到 50%，是所有實驗中最高的數值。
2. P:50  $\mu$ l 及 P:100  $\mu$ l 的發光效率大幅高於 P:200  $\mu$ l 及 P:400  $\mu$ l，推測是因為在 P:200、400  $\mu$ l 中，量子點溶液因濃度過高，造成團聚形成塊材而析出。

(四)、Toluene 磁石攪拌 UV-VIS 分析圖



1. 在此次的量測中，量子點溶液吸收 510nm 以下的光，而波長越短的光，其所含能量越多，所以量子點可以吸收強度較強的藍光轉換成能量較低的綠光。
2. 從圖中可以看出，P:50  $\mu$ l 因為系統中含有較少的量子點，因此吸收較 P:100  $\mu$ l 與 P:200  $\mu$ l 差。而系統中量子點含量最高的 P:400  $\mu$ l 造成量子點材料互相團聚成大顆粒，因此也降低了光吸收的現象。
3. 綜合 PL 圖、UV-VIS 的吸收圖，我們發現吸收光和輻射光重疊，此現象便稱為光的再吸收。
4. 再吸收現象為量子點吸收藍光轉換成綠光時，綠光（重疊波段處）可能被自己或周圍量子點吸收形成光源，導致整體發出的綠光發光效率下降。

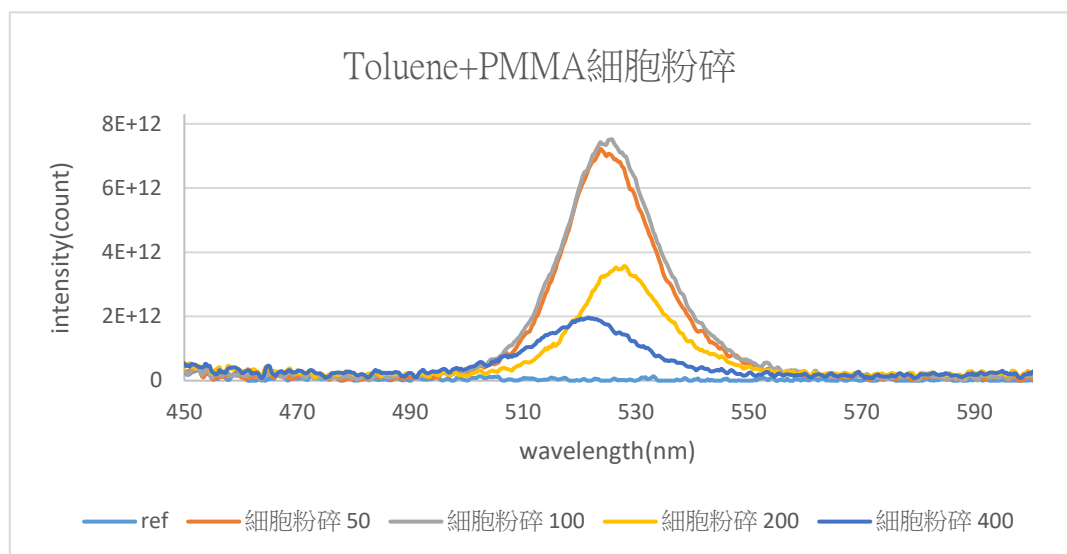
(五)、Toluene 磁石攪拌與細胞粉碎之光子趨勢圖之分析



1. 在此次的量測中 P:50  $\mu$ l、P:100  $\mu$ l 的主發光波長皆為我們期待的綠光。
2. 在兩種製造發法中，在 P:200  $\mu$ l、P:400  $\mu$ l，皆會因為濃度過高形成塊材而團聚析出。
3. 在疊圖後發現 P:50  $\mu$ l 有著最高的發光效率，且是實驗所希望的綠光，因此我們期待接下來的 PMMA 薄膜中 P:50  $\mu$ l 的發光情形。
4. 在疊圖後發現細胞粉碎的效率發光效率大致上較磁石攪拌優秀。
5. 在接下來的 PMMA 薄膜製程中，因為細胞粉碎的種種優勢，所以我們便採取細胞粉碎作為 PMMA 薄膜的製造方法。
6. 在 P:200  $\mu$ l 中，磁石攪拌的效率比細胞粉碎優秀，推測是因為細胞粉碎比磁石攪拌更容易使量子點團聚，而磁石攪拌則因為需要較高濃度的量子點前趨物，在這個情況下剛好造成磁石攪拌的效率大於細胞粉碎。
7. 在接下來的 PMMA 薄膜製程中，因為細胞粉碎的種種優勢，所以我們便採取細胞粉碎作為 PMMA 薄膜的製造方法。

## 九、實驗二之數據量測

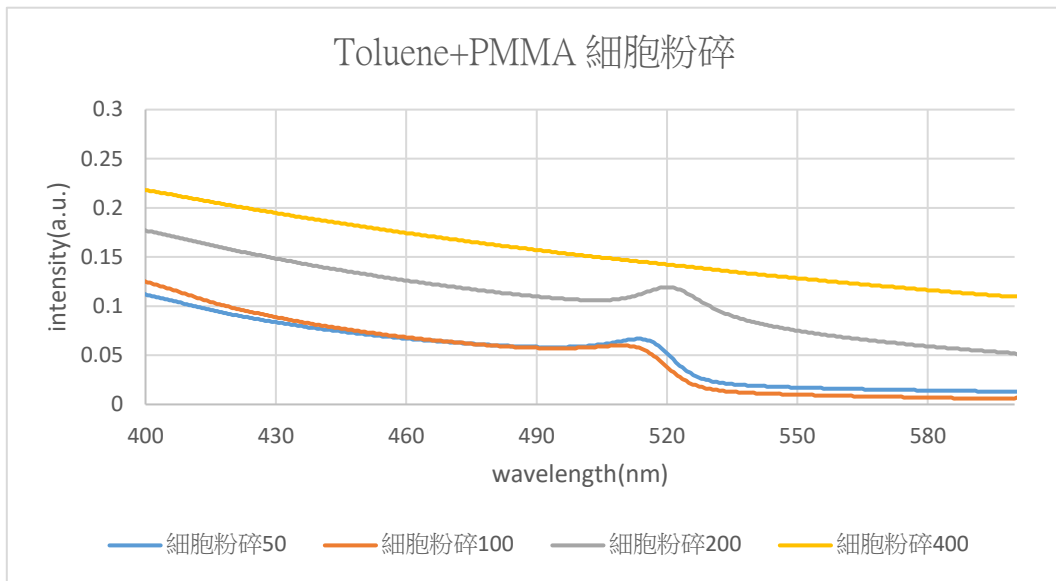
### (一)、Toluene+PMMA 細胞粉碎之光子趨勢圖之分析



	ref	P:50	P:100	P:200	P:400
半高寬	0	19.53	20.36	18.41	21.65
主發光波長	無	525.27	525.56	527.59	521.07
PLQY	0	28%	34%	20%	22%

1. 此次的實驗結果顯示 P:50  $\mu$ l~P:400  $\mu$ l PMMA 薄膜雖然高發光效率較容易太時為低，推測發光效率變差的原因可能是在移除甲苯溶劑的乾燥過程中，造成某些量子點的損耗而造成。
2. 此外，我們亦可以觀察到當 PMMA 量子點薄膜形成後，薄膜的發光效率仍可以維持在 30%左右且發光波長半高寬亦可維持在 20nm 左右，證明 PMMA 的高穿透性，不但不會搶走量子點的吸收光，反而可以加強量子點的穩定性，因此 PMMA 薄膜是一個非常適合量子點生存的環境。
3. 在此次量測中，雖然 P:50  $\mu$ l 及 P:100  $\mu$ l 的趨勢線十分接近，但因為 P:100  $\mu$ l 中的濃度提高，也有造成發光效率些微上升。
4. 此次量測中發光效率最高的為 P:100  $\mu$ l，所以我們選擇 P:100  $\mu$ l 作為顯示器的材料。

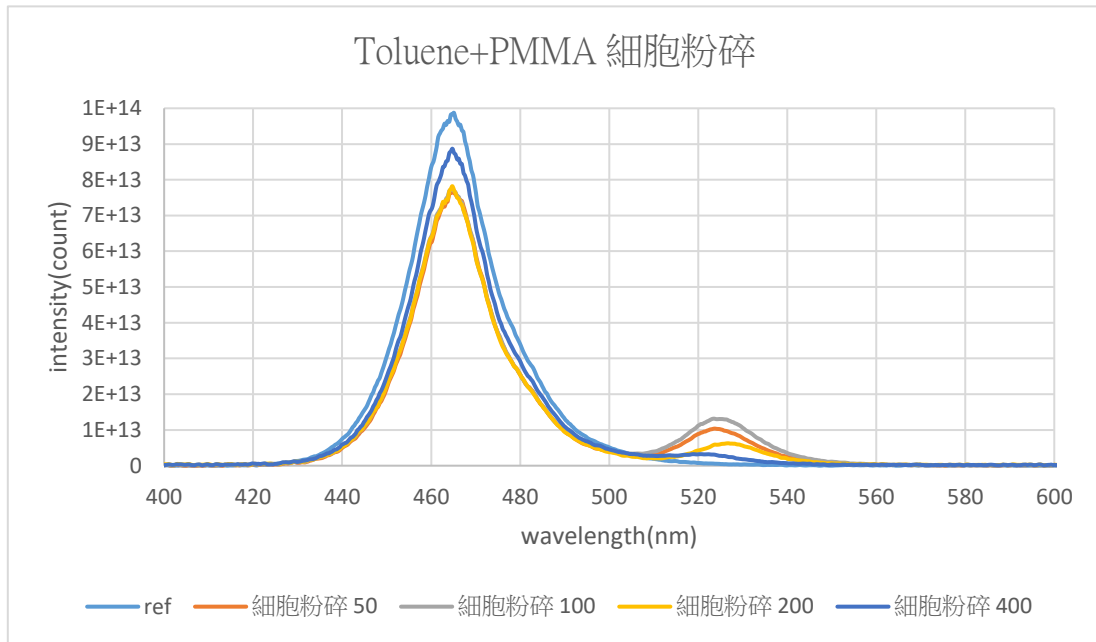
(二)、Toluene+PMMA 細胞粉碎之 UV-VIS 分析圖



1. 在此次的量測中，我們使用 UV-VIS 作為量測工具，研究光的再吸收情形。而此次的量測中，光的吸收波段主要在 500nm-530nm 之間，顯示量子點膜因發光波長與照射光源重疊，造成再吸收。
2. 對照下一個 PL 圖發現，入射光和量子點的發測光有部份重疊，但理論上此處應該要變高，形成一個小波峰，因為兩個光源在此處皆有發射光，但我們繪製出的 PL 圖卻不是如此。後來使用 UV-VIS 量測後發現，因為此處會發生光的再吸收，一顆量子點發出的光因為和入射光的波長相同，而被另一個量子點誤以為是入射光而吸收，而沒有形成如同預期的小波峰產生，這就是光的再吸收。

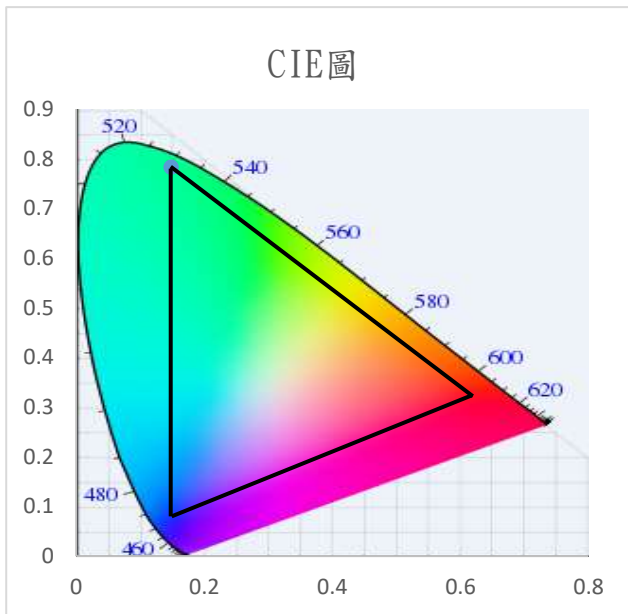


(三)、Toluene+PMMA 細胞粉碎之光子趨勢圖之分析

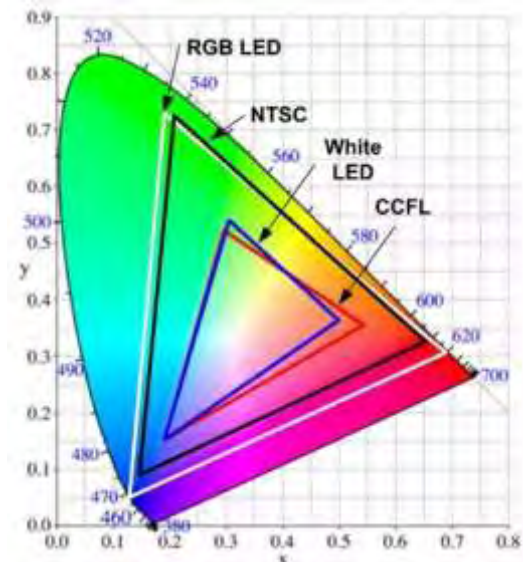


1. 在此次的量測中，我們選擇以 465nm 的可見藍光進行量測，因為若作為顯示器，其背景光也為此光源，故以此波長的光檢測其發光情形。
2. 在 510nm 左右的波長有重疊光源，而發生再吸收之情形，與上述 UV-VIS 檢測出的吸收光源符合，故應證了螢光再吸收的現象。

## 十、量子點 CIE 圖之分析



圖十二、本實驗量子點 CIE 示意圖



圖十三、NTSC-CIE 示意圖

- (一)、1931 CIE-XYZ 系統，是建立在 RGB 系統的基礎上，並使用數學方法，選定三個理想的原色來代替實際的三原色，且由國際照明委員會(CIE)在 1931 年時創立。
- (二)、NTSC 制是在 1952 年 12 由美國國家電視系統委員會制定的彩色電視廣播標準。
- (三)、在積分球的 402nm 光源量測時，我們測出 P:100  $\mu$ l 量子點薄膜的發光座標在 X 軸、Y 軸位置為(0.1479,0.7827)，因此我們在原本空白的 CIE 圖上加入我們所製造的量子點膜的位置。
- (四)、在疊圖後，我們使用直線連接量子點膜、紅光及藍光，發現其所構成的色域非常廣，相較右圖的 NTSC，發現鈣鈦礦量子點的廣色域是確實存在的。
- (五)、在此次的量測中，我們的量子點有著高色純度的綠光，此數據也證實了未來若技術更加純熟，量子點確實有成為顯示器之潛力。

## 柒、結論

在本次的實驗過程中，我們比較兩種製程的差異，且因為利用細胞粉碎所得的產物比磁石攪拌所得的產物有更好的發光效率，所以最後選擇以細胞粉碎作為製造方法，並加入高分子聚合物 PMMA，製作出量子點薄膜，而此薄膜不只可以達到長期穩定的需求，更可保存量子點色域廣、高發光效率的優勢。

在磁石攪拌及細胞粉碎的製程中，我們將量子點前驅物加入 toluene 中，而在實驗結果比較中，發現細胞粉碎不僅比磁石攪拌有著更好的發光效率，且其半高寬也比磁石攪拌窄，主發光波長也較符合實驗要求的綠光，因此我們選擇使用細胞粉碎製程，並在量子點溶液中加入高分子聚合物 PMMA，用來達到將量子點長期保存的目的。

而在量子點薄膜中，PMMA 的高穿透性及防氧防水的特性，提供量子點優秀的生存環境，而此這樣優秀的條件也使量子點達到本實驗訴求的高發光效率、色純度高。

最後，我們使用高強度藍光激發量子點膜，並混合市面上現有之紅光，使用 RGB 三原色之原理成功製造出白光，此現象說明本實驗之量子點膜確實有成為顯示器的可能性。

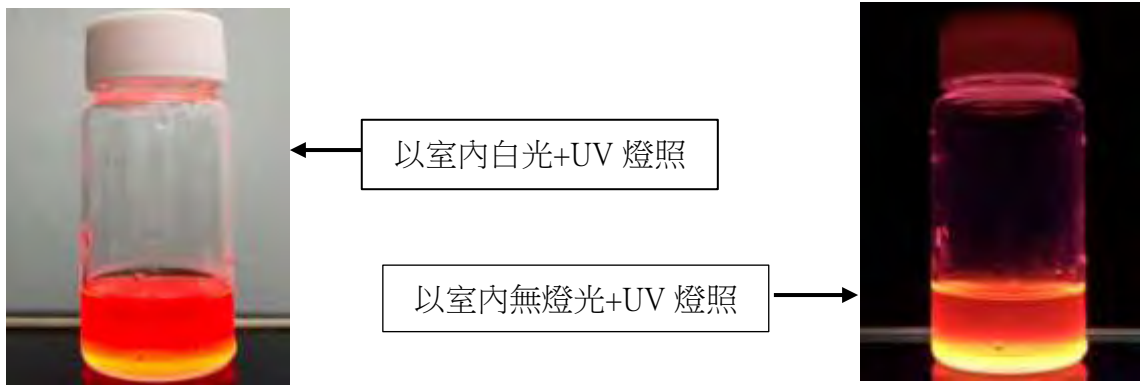


圖十四、RGB 三原色圖



圖十五、量子點顯示器應用示意圖

在後續的實驗中，目前我們也成功合成紅光量子點溶液，但礙於研究時間的限制，我們沒有足夠的時間探討紅光量子點溶液及製造紅光量子點膜的製程，但此初步的結果也顯示未來製作紅光量子點膜的可行性。



圖十六、紅光量子點溶液示意圖

## 捌、參考資料及其他

### 一、參考文獻

1. Suresh Kumar Kailasa(2013). Semiconductor Nanomaterials-Based Fluorescence Spectroscopic and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Mass Spectrometric Approaches to Proteome Analysis. *Materials* 2013, 6(12), 5763-5795
2. 林東曉、吳舟 (2017 年 04 月 13 日) • 寧德實施土壤污染防治計劃 嚴格管控建設用地環境風險 • 寧德晚報
3. Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction , from <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
4. Qingchao Zhou, Feng Zhang, and Haizheng Zhong (2018) *Material Matters*, 2018, 13.1
5. QLED vs. W-OLED: TV Display Technology Shoot-Out , from <https://pid.samsungdisplay.com/en/learning-center/blog/qled-vs-oled-tv-display-technology>
6. (2017 年 04 月 13 日) • 2017 年鈣鈦礦太陽能電池十大發展研究進展

7. 橄欖油知識-特級處女橄欖油的化學成分 • 取自 <http://www.crisa-evoo.com>
8. 為什麼 2018 年屏幕供應商還在使用 NTSC 色彩空間作為色域的衡量指標？ • 取自 [https://www.getit01.com/p20181228829246880/?fbclid=IwAR0oUJvC\\_HIMDG0tGW9ySViAtE03RmA6nZs7\\_bP2hktfGQ0wFyloLu\\_TZe0https://l.facebook.com/l.php?u=https%3A%2F%2Fzh.wikipedia.org%2Fwiki%2F三原色光模式](https://www.getit01.com/p20181228829246880/?fbclid=IwAR0oUJvC_HIMDG0tGW9ySViAtE03RmA6nZs7_bP2hktfGQ0wFyloLu_TZe0https://l.facebook.com/l.php?u=https%3A%2F%2Fzh.wikipedia.org%2Fwiki%2F三原色光模式)
9. How QD Makers See the Future of Displays , from <https://www.displaydaily.com/article/republished-news-and-links/how-qd-makers-see-the-future-of-displays>
10. 廖秋峰(2017 年 04 月) • 量子點 LED 簡介 • 節錄自工業材料雜誌 276 期
11. 劉怡君(2018 年 06 月) • 無銅量子點在顯示技術的發展現況與趨勢 • 節錄自工業材料雜誌 378 期
12. 王迪彥、廖湘如、林柔均、陳奕嘉 • (2018 年 3 月) • 鈣鈦礦螢光奈米晶體在光電領域之應用 • 節錄自科學月刊 579 期
13. Drinking the QD “Kool-Aid” , from <https://www.displaydaily.com/article/display-daily/drinking-the-qd-kool-aid>
14. Loredana Protesescu†‡, Sergii Yakunin†‡, Maryna I. Bodnarchuk†‡, Franziska Krieg†‡, Riccarda Caputo†, Christopher H. Hendon§, Ruo Xi Yang§, Aron Walsh§, and Maksym V. Kovalenko\*†‡ (2015). Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.*, 2015, 15 (6), pp 3692 – 3696
15. 什麼是廣色域 • 取自 <https://www.benq.com/zh-tw/knowledge-center/technology/what-is-wide-color-gamut-tv.html>
16. 林祉成、劉佳政、陳志榮、蔣瑞光 • (2012 年 01 月) • Fabrication of CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dot for Application to White Light-Emitting Diodes • 遠東學報第二十九卷第三期

## 【評語】 050206

1. 研究主題原創性稍低，動機與實用發展性大，實驗設計依循以往成果而做出調整。口頭報告的講解合作無間 值得嘉許。
2. 現今量子點成分主要為 CdSe/CdS，其中含有鎘的成分，對環境的污染很大，本實驗將原料改為毒性較低的鈣鈦礦結構  $ABX_3$ — $CsPbBr_3$ ，減少對環境的危害。利用細胞粉碎及磁石攪拌兩種方式，做成多種發光強度的量子點薄膜，並探討其對發光效率的影響。此外，實驗中在量子點溶液中加入高分子聚合物-聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）中，解決低穩定性的問題，順利製造出實驗期待的綠光量子點膜。最後以藍光 LED 激發 100  $\mu$ l 的細胞粉碎綠量子點薄膜，再加入紅光，成功混合出白光。實驗結果有應用價值。

## 摘要

本研究分別利用細胞粉碎及磁石攪拌兩種方式並配合不同濃度的量子點前驅物來製作出多種發光強度的量子點薄膜，並探討其對發光效率的影響。研究中改變前驅物濃度來調整量子點的發光效率。同時，為了使量子點材料能達到較長穩定的需求，我們將量子點分散於高分子聚合物PMMA中，製出能發出綠光的量子點薄膜，藉由綠色薄膜+LED藍光+(白光+紅色玻璃紙)混合出白光，並期待未來可應用於顯示器等應用上。

## 研究目的

### 一、減低原料對環境的傷害

現今量子點成分主要為CdSe/CdS，其中含有鎘的成分，對環境的污染很大，故本實驗將原料改為毒性較低的鈣鈦礦結構 $ABX_3-CsPbBr_3$ ，減少對環境的傷害。（圖一）

### 二、製程簡易、降低生產成本

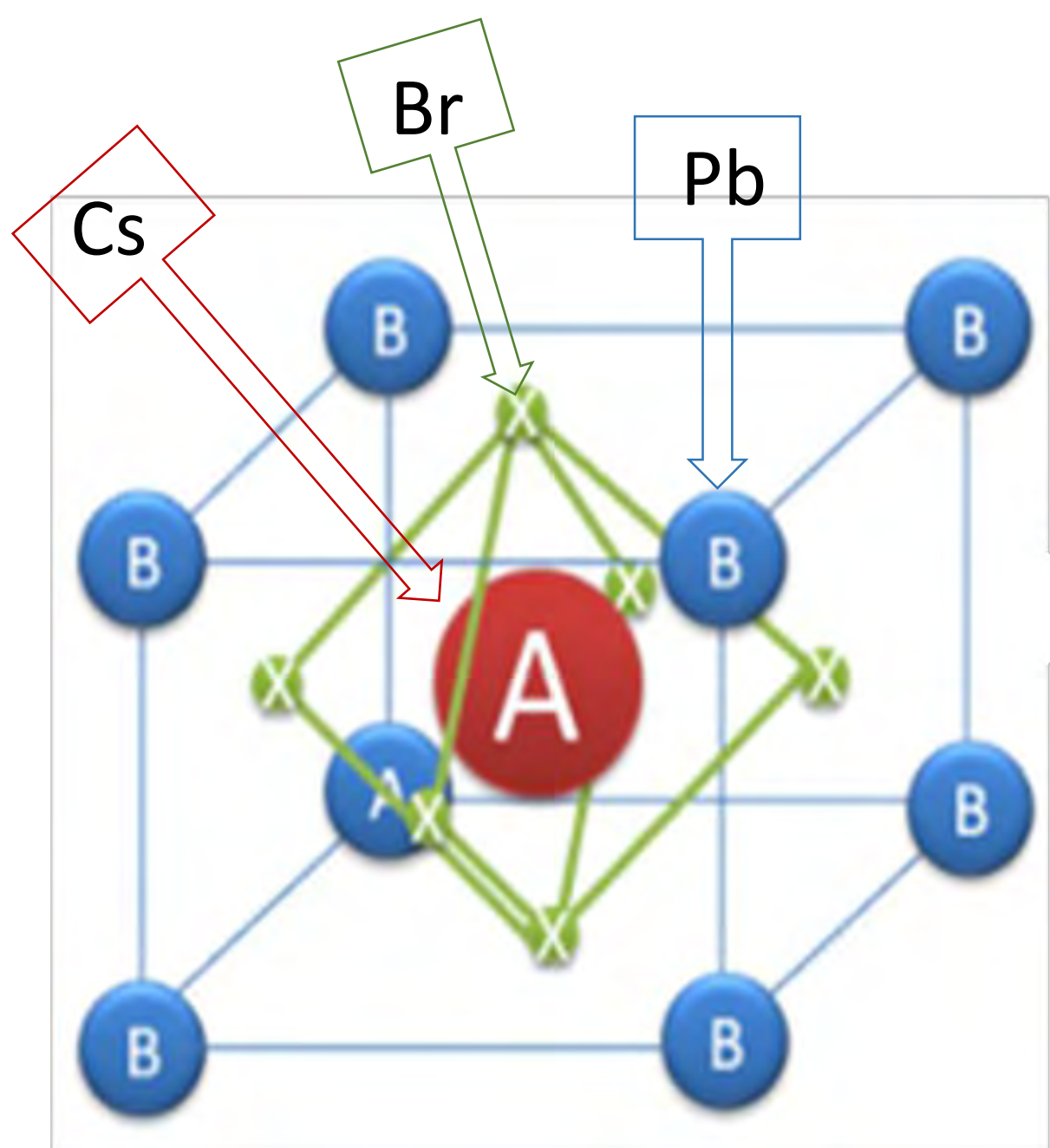
目前業界常使用高溫熱注法萃取量子點，而本實驗利用室溫合成法即可合成出量子點，且維持量子點的發光效率，可大幅降低製程的生產成本。✓

### 三、提升量子點膜之穩定性

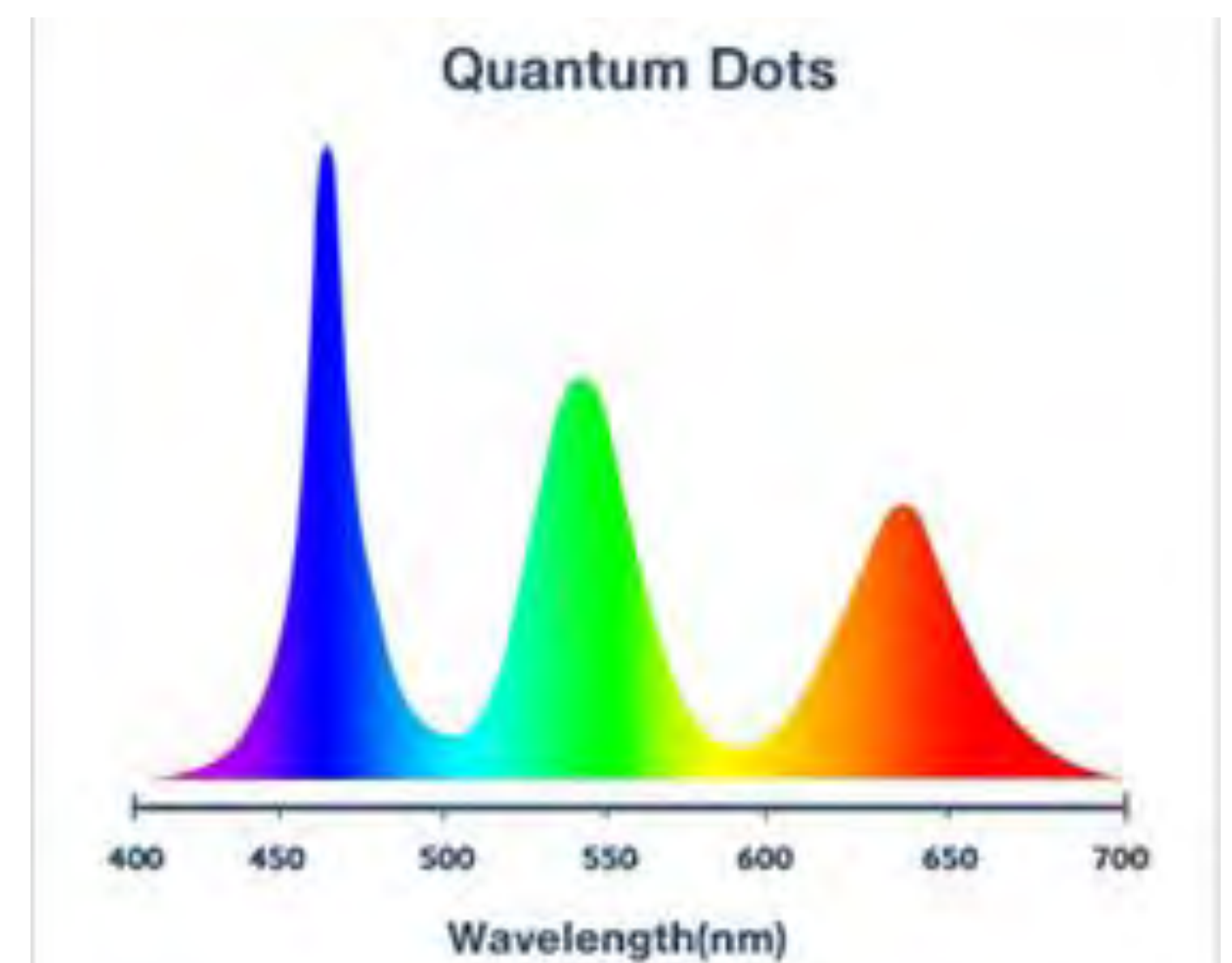
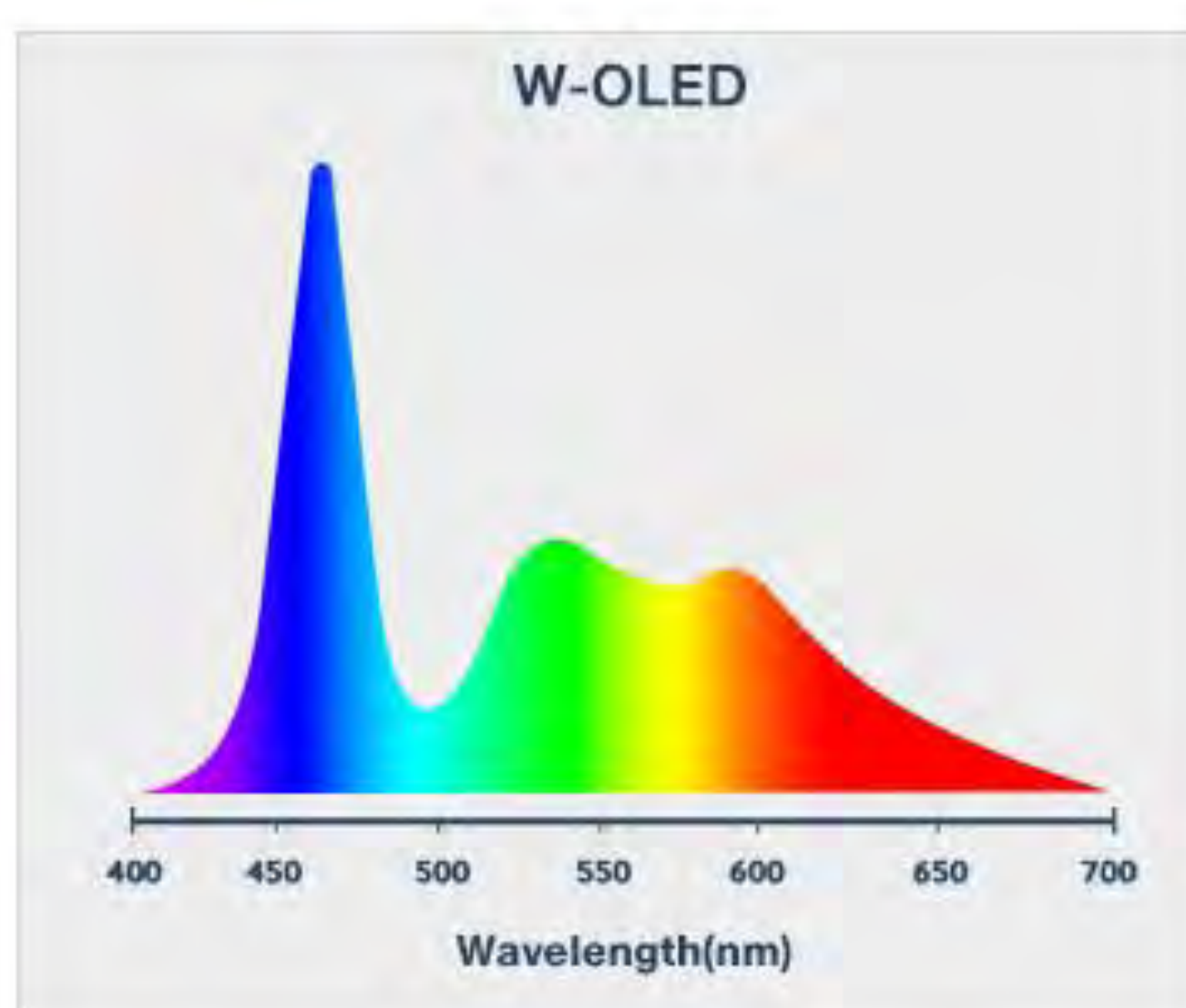
由於 $CsPbBr_3$ 量子點容易受極性溶劑(例如：水、空氣)影響，造成穩定性較低，使應用受限，故利用PMMA包覆量子點製成薄膜，解決低穩定性的窘境。

### 四、提升量子點在市場應用上的潛力

$CsPbBr_3$ 主要訴求除了無鎘之外，在價格上也具有極高之競爭力。由於鈣鈦礦量子點能達到高量子效率及穩定性，同時吸收光的能力也較CdSe高出三倍以上，相對用量即可較少。未來若能將其應用在LED上，可提高顏色的色純度，相較於現今常使用的WLED而言，有機會展現出高對比、廣色域的優點。（圖二）



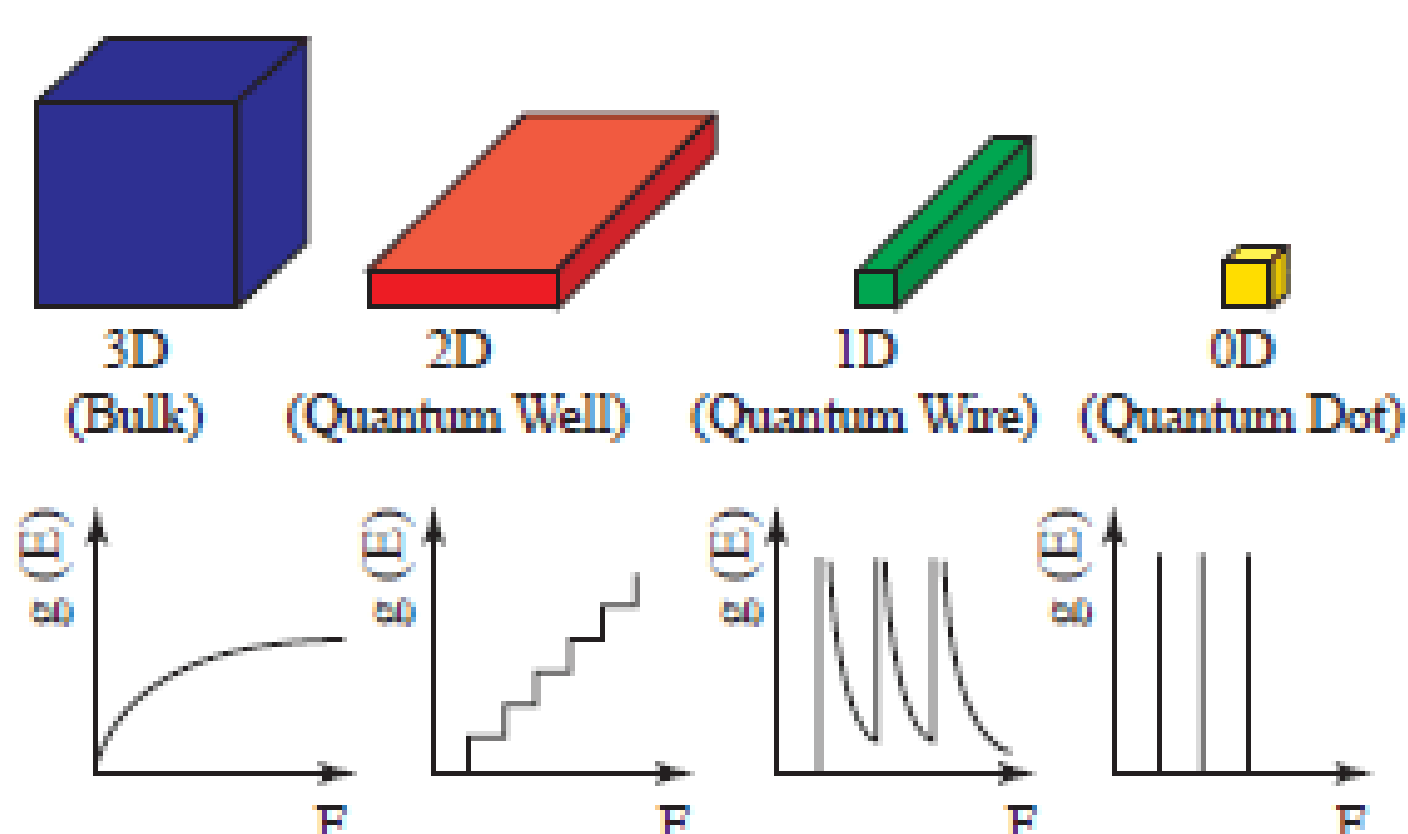
圖一、鈣鈦礦晶體結構示意圖[1]



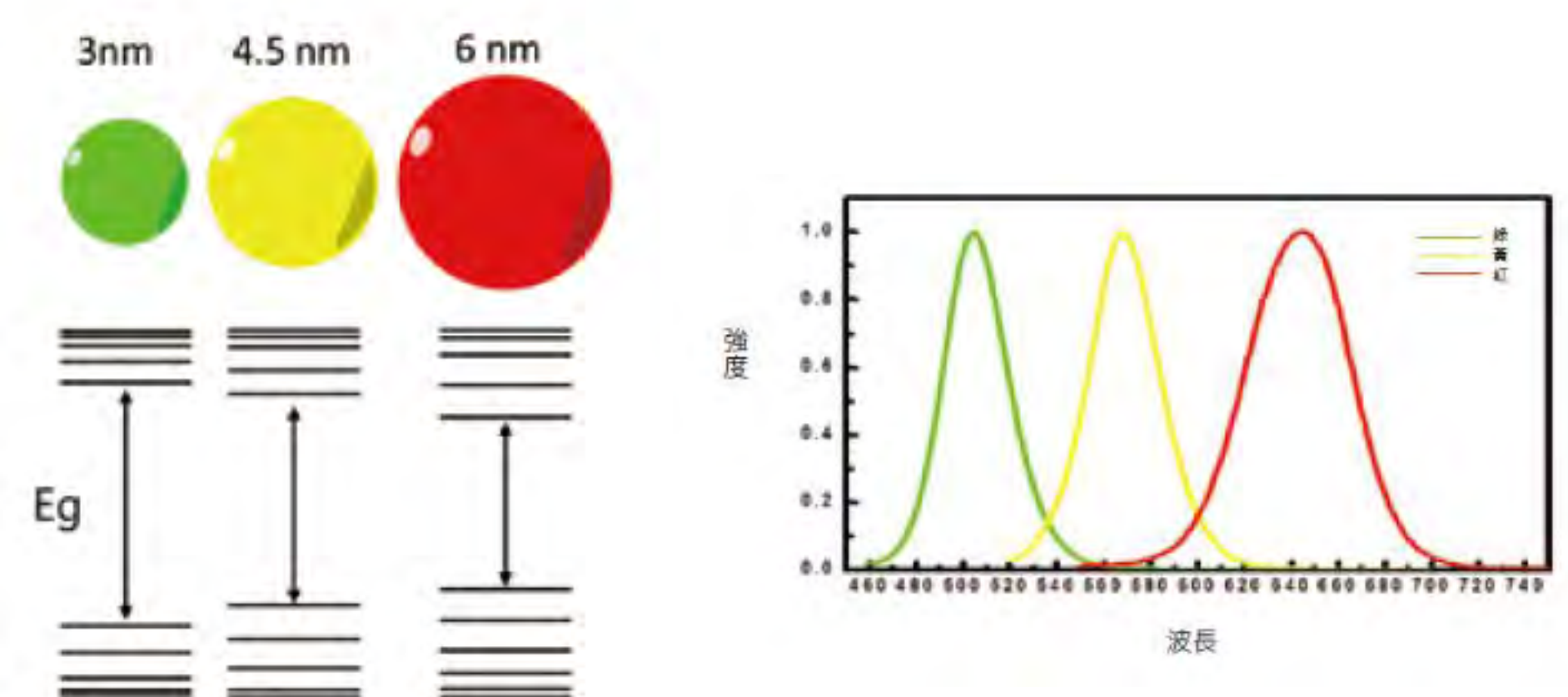
圖二、QLED輸出的光譜與W-OLED輸出的光譜對比示意圖[2]

## 發光原理

- 量子點是粒徑為1~10 nm之半導體晶體，而電子在軌域中的能階跳躍時，會轉換成光電子。
  - 材料尺寸會影響其能階寬度，與其發射出之光波長有著密切的關聯。
  - 量子侷限效應：而當粒子尺寸變得更小，其能隙會變得更大，能達到高純度的發光波長。
- ➔ 這便是為何量子點能與其他塊材做出極大之差異，能使其做到傳統LED、OLED無法達到之高對比、廣色域之優勢。（圖三、四）



圖三、對應0D(零維)量子點與其餘相關半導體之吸收光譜示意圖[3]



圖四、量子點尺寸相對於能隙大小與放出之螢光波長之示意圖[4]

## 實驗流程

製作薄膜

比較製程

數據分析

白光混成

未來展望

# 研究過程

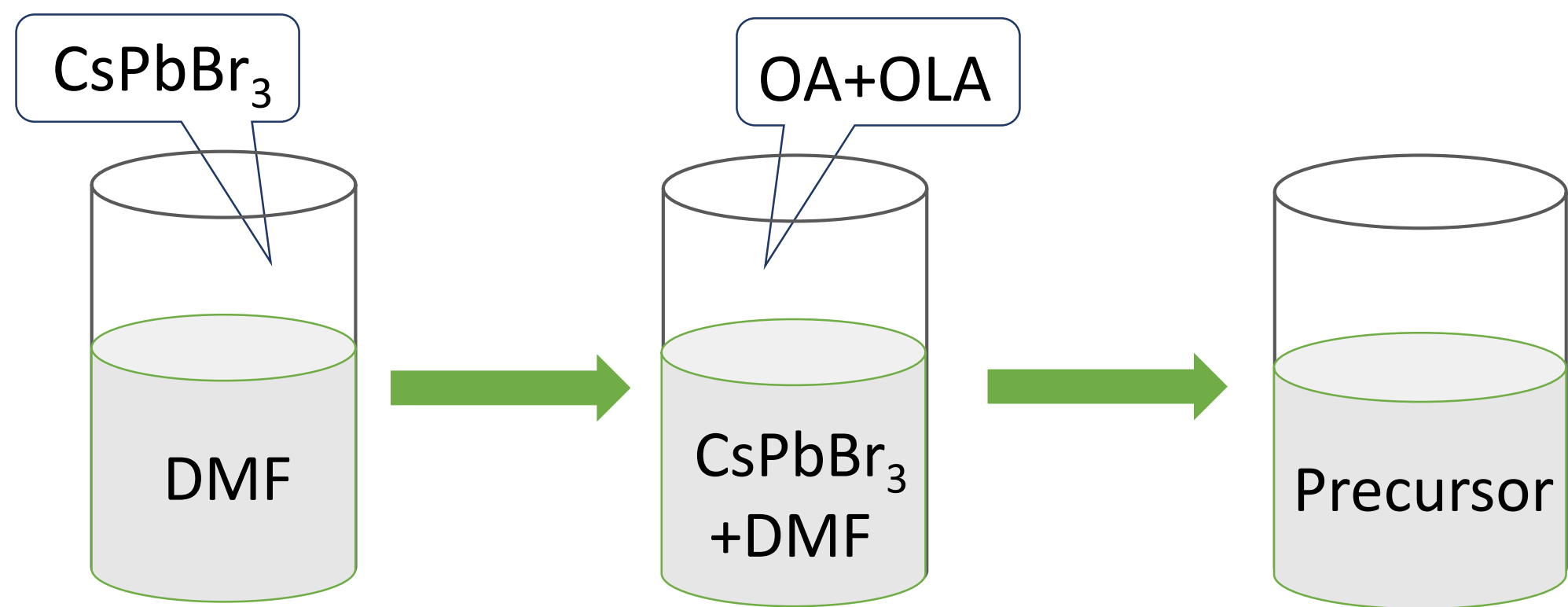
## 實驗一：利用室溫合成法，合成CsPbBr<sub>3</sub>量子點溶液

### 1. 實驗設計：

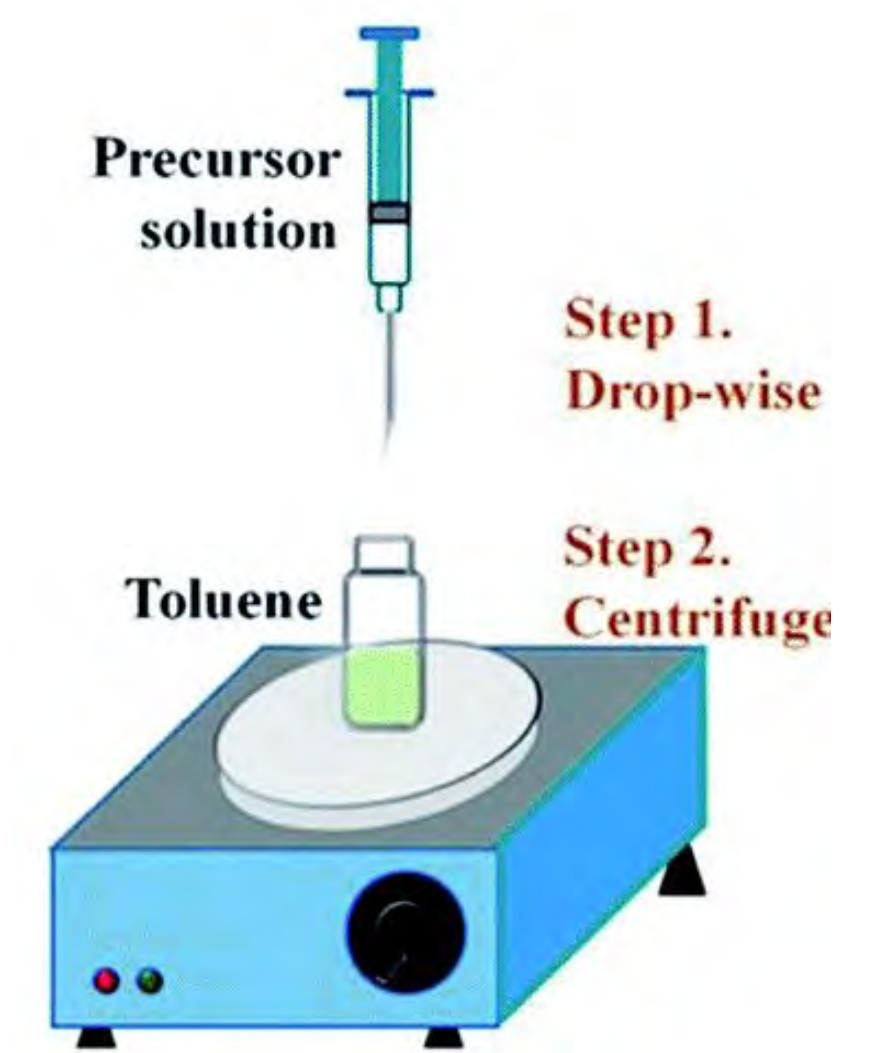
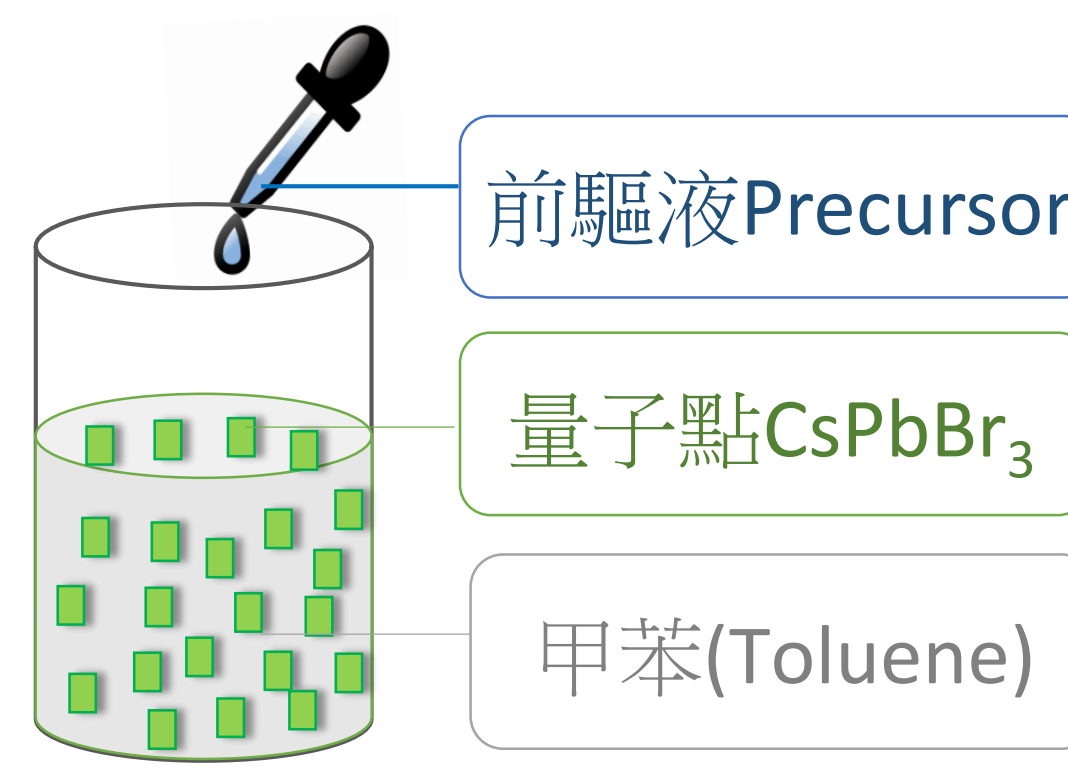
- (1)利用**不同實驗製程**，細胞粉碎和磁石攪拌，討論何種製程效率較高。
- (2)**同種實驗製程**，**改變不同濃度**，討論量子點在溶液中最佳濃度。

### 2. 實驗原理：

#### (1)製作量子點前驅液(Precursor)

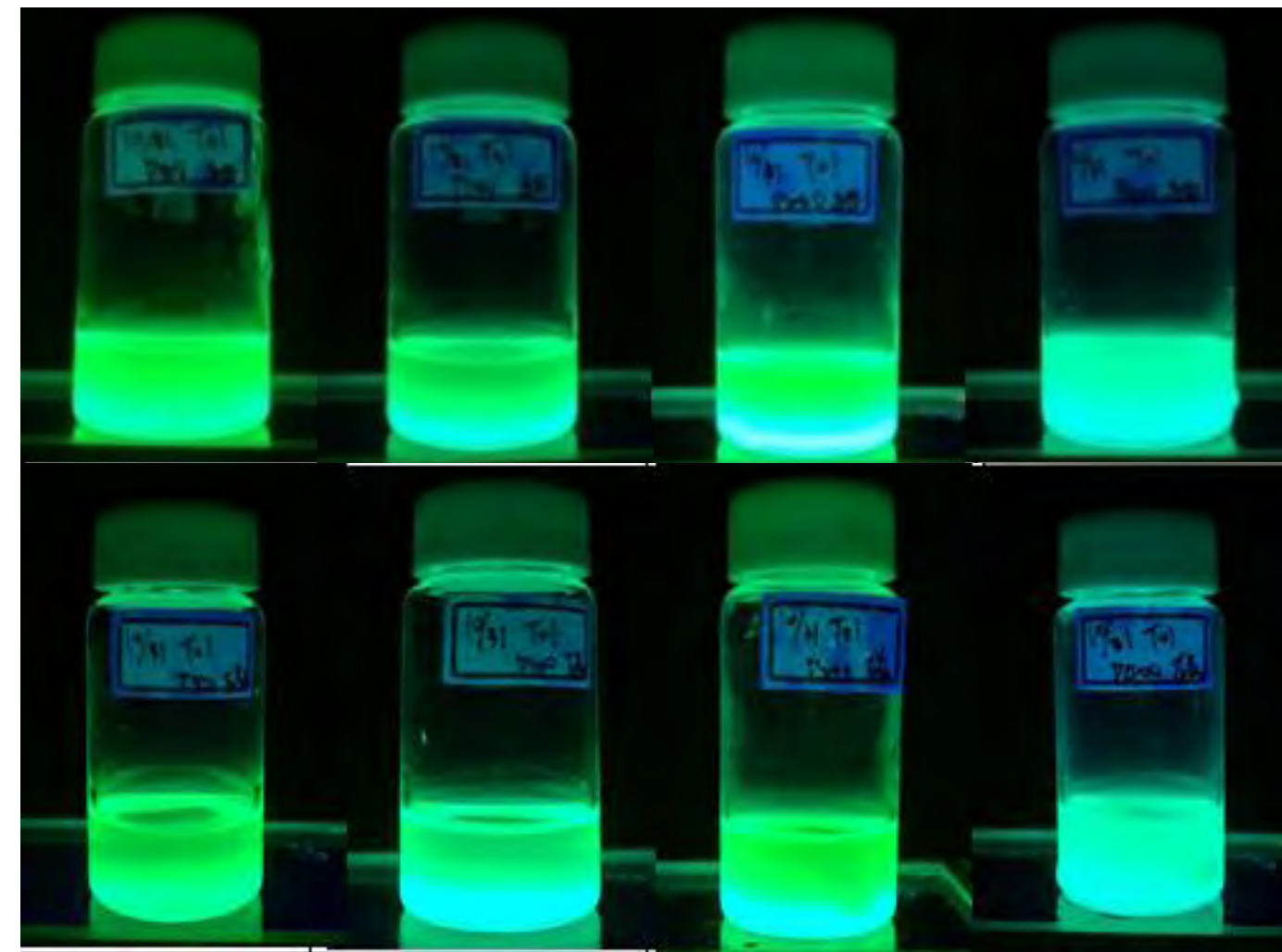
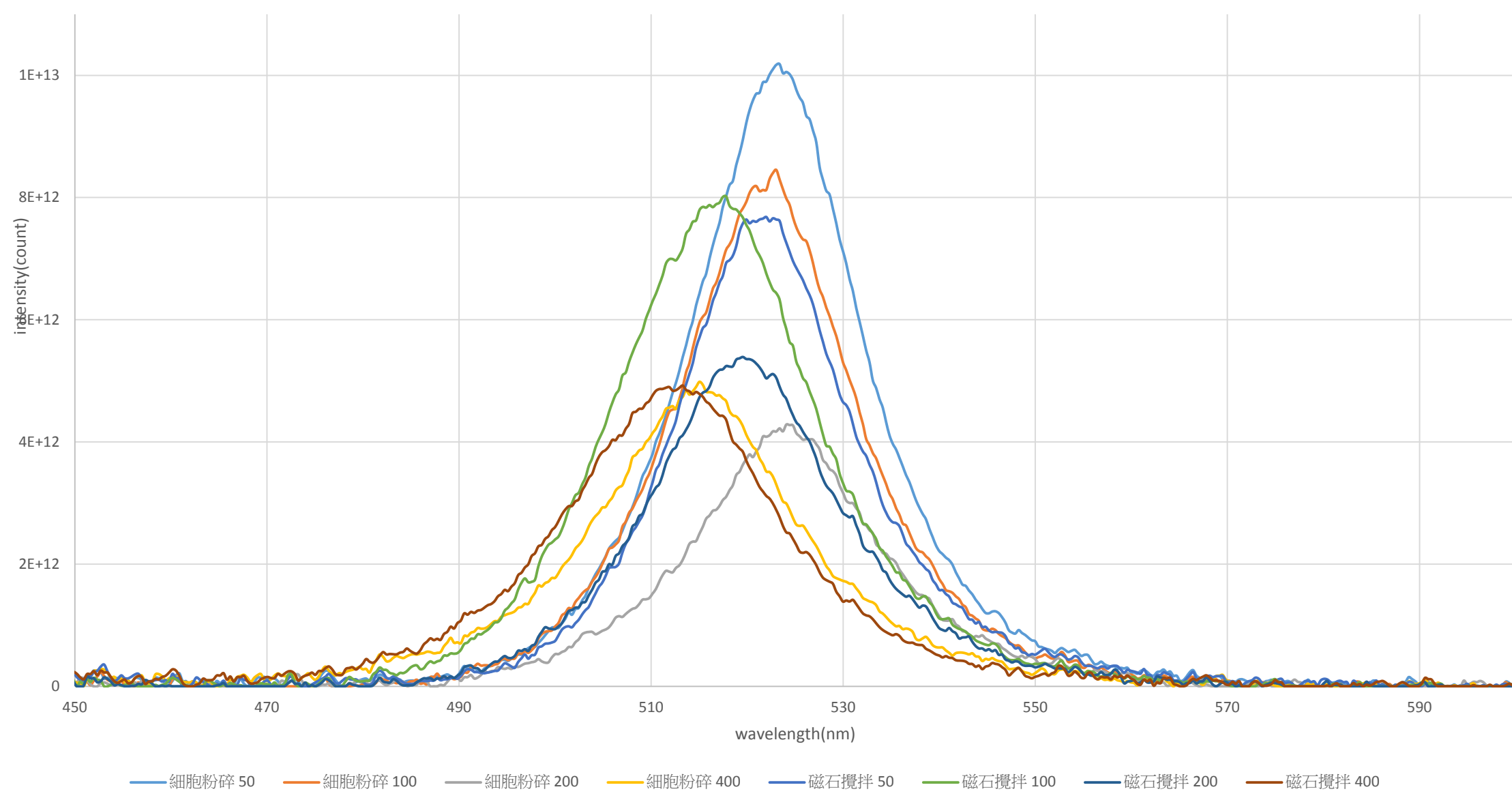


#### (2)合成量子點溶液



我們比較細胞粉碎及磁石攪拌兩種製成對發光效率的影響

Toluene發光效率比較



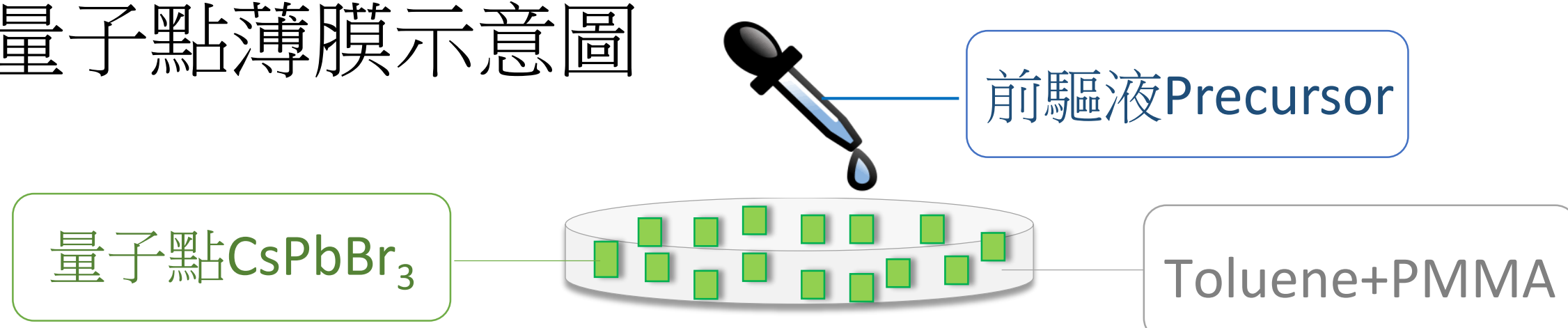
實驗一、量子點溶液

左圖為細胞粉碎及磁石攪拌的量子點溶液，由左至右其濃度分別為50μl、100μl、200μl、400μl，而我們發現其色光有因濃度提高而偏向藍光。

## 實驗二：利用室溫合成法，製做PMMA量子點薄膜

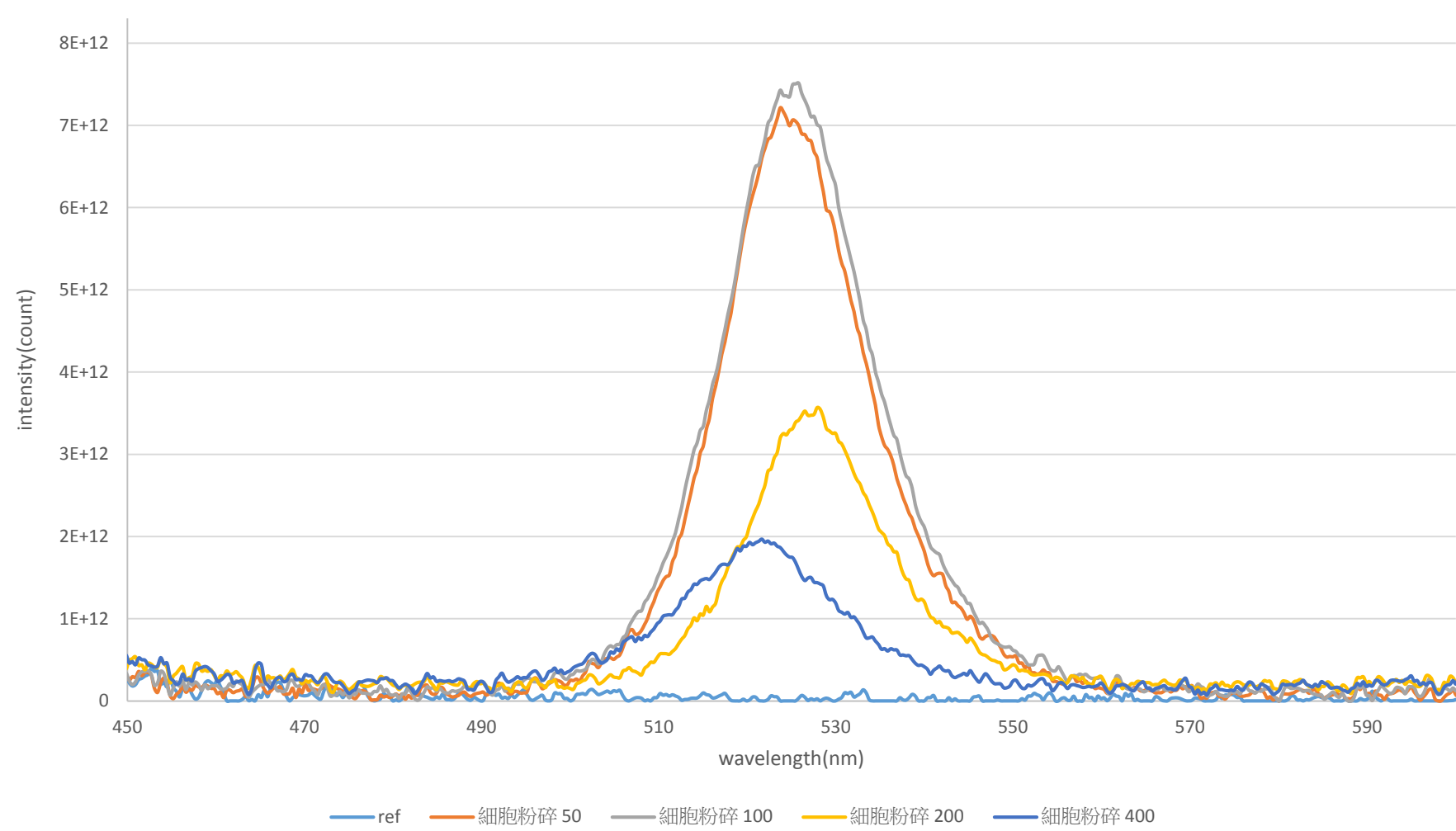
### 1. 實驗設計：

- (1)利用**實驗一之最佳的製程(細胞粉碎)**
- (2)並加入**PMMA**使量子點萃取液成為膜狀，以利儲存與應用。
- (3)合成量子點薄膜示意圖

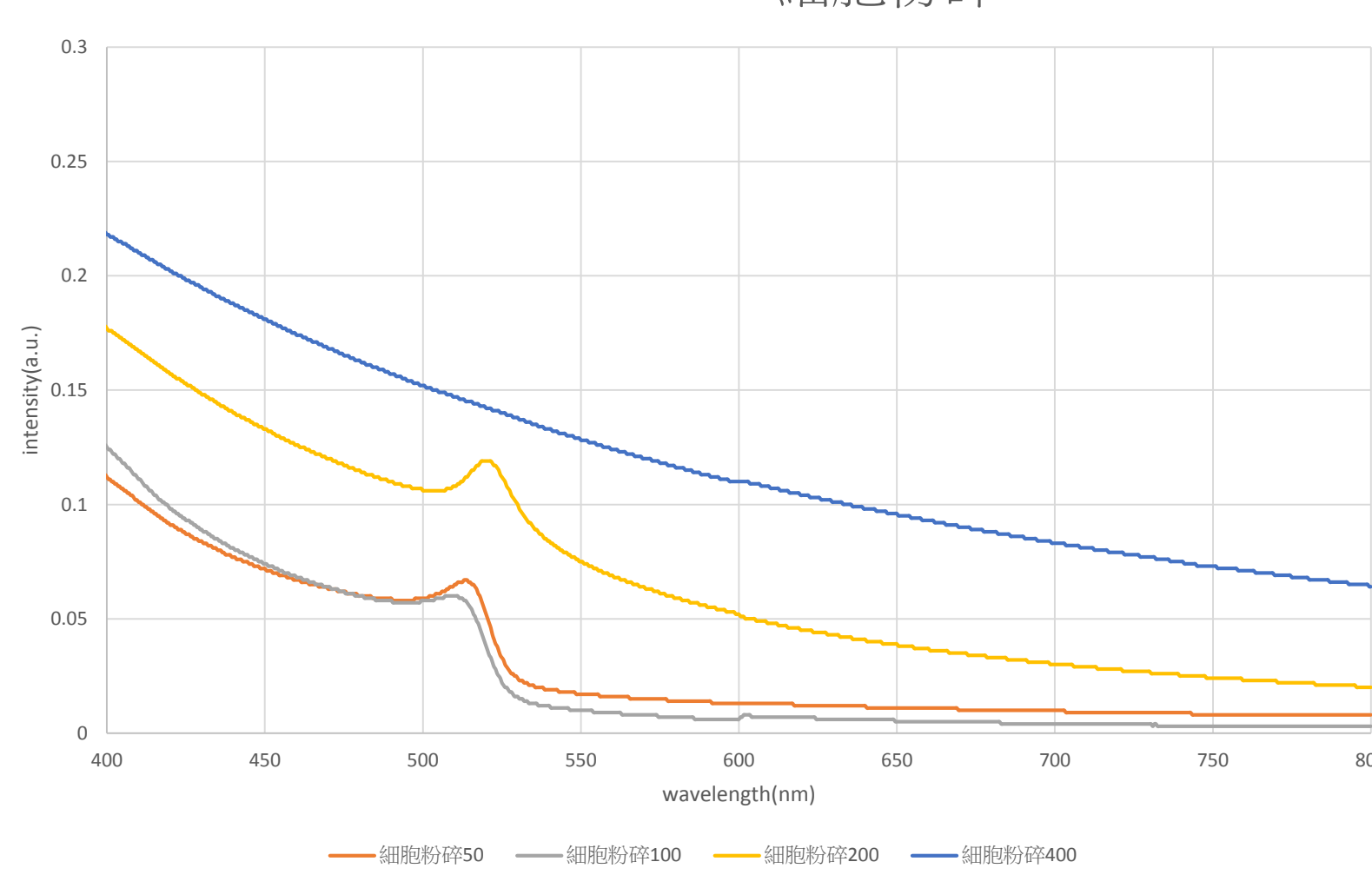


實驗二、PMMA量子點薄膜

Toluene+PMMA 細胞粉碎



Toluene+PMMA 細胞粉碎



在PLQY圖中，量子點發光波長與發射光有重疊，理論上發光效率應該會提高，但實際上並非如此。後我們使用UV-Visible量測，發現在重疊處有「光的再吸收現象」產生。

## 實驗三：白光混成，(紅光、藍光LED、綠光量子點膜)

### 1. 實驗設計：

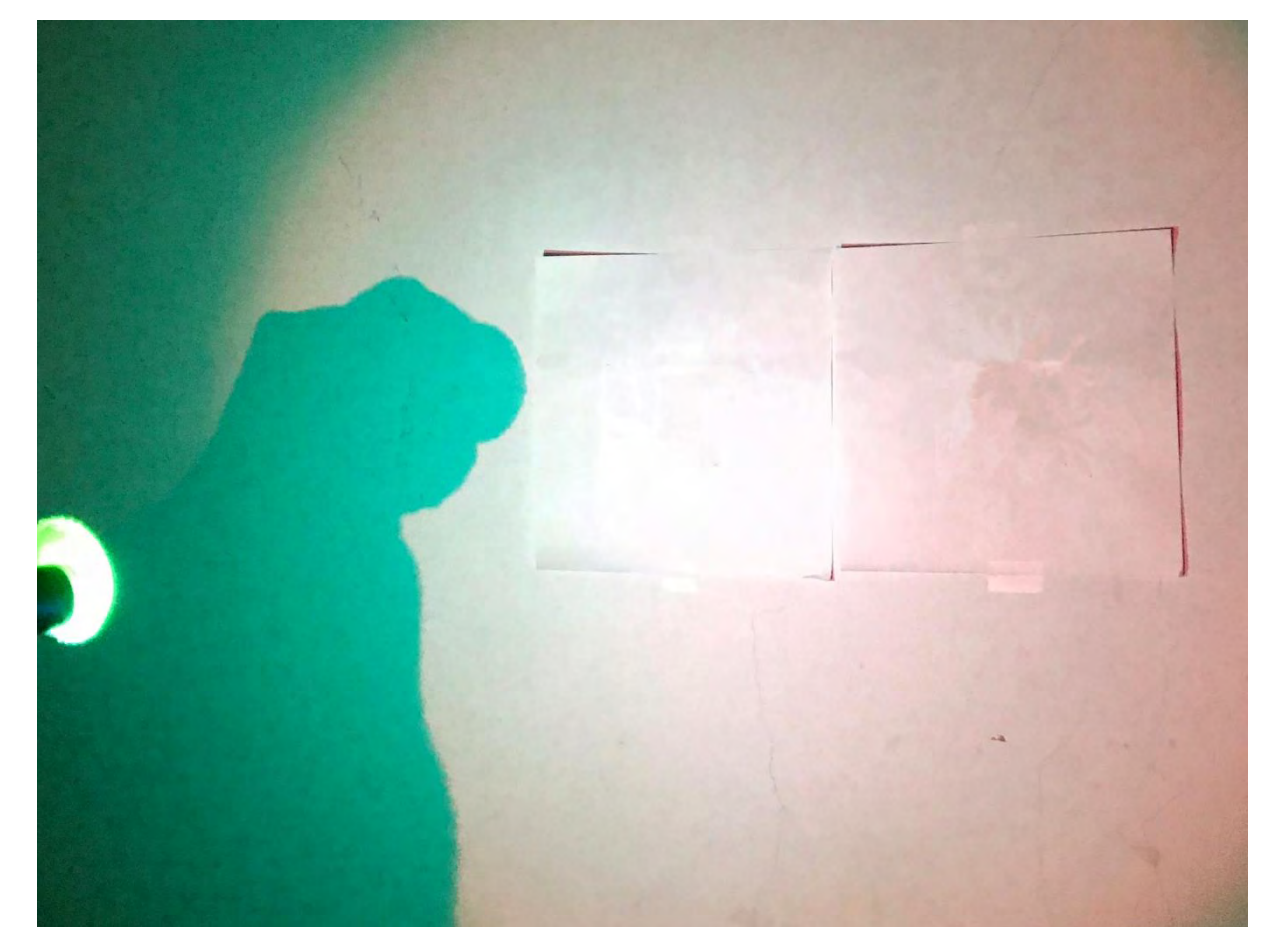
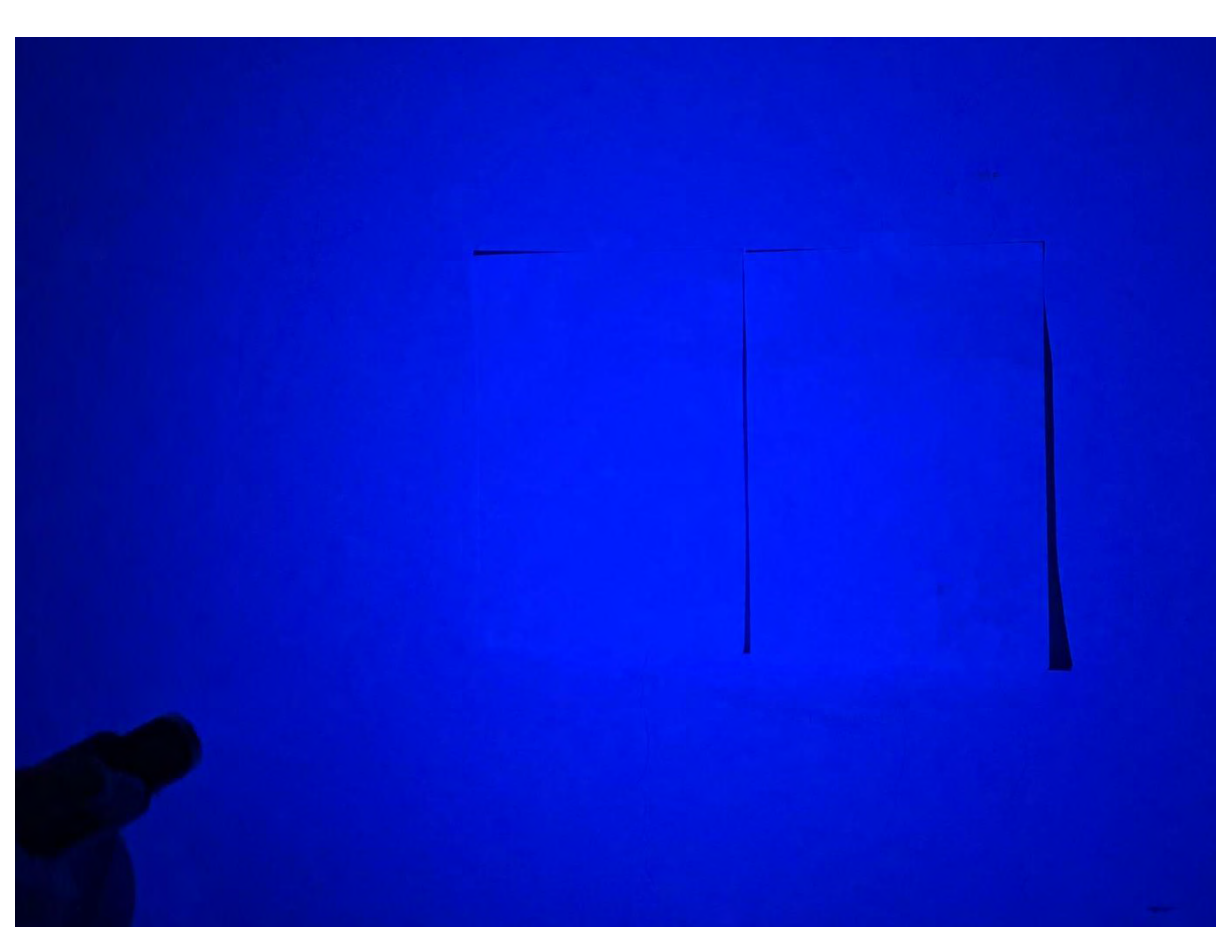
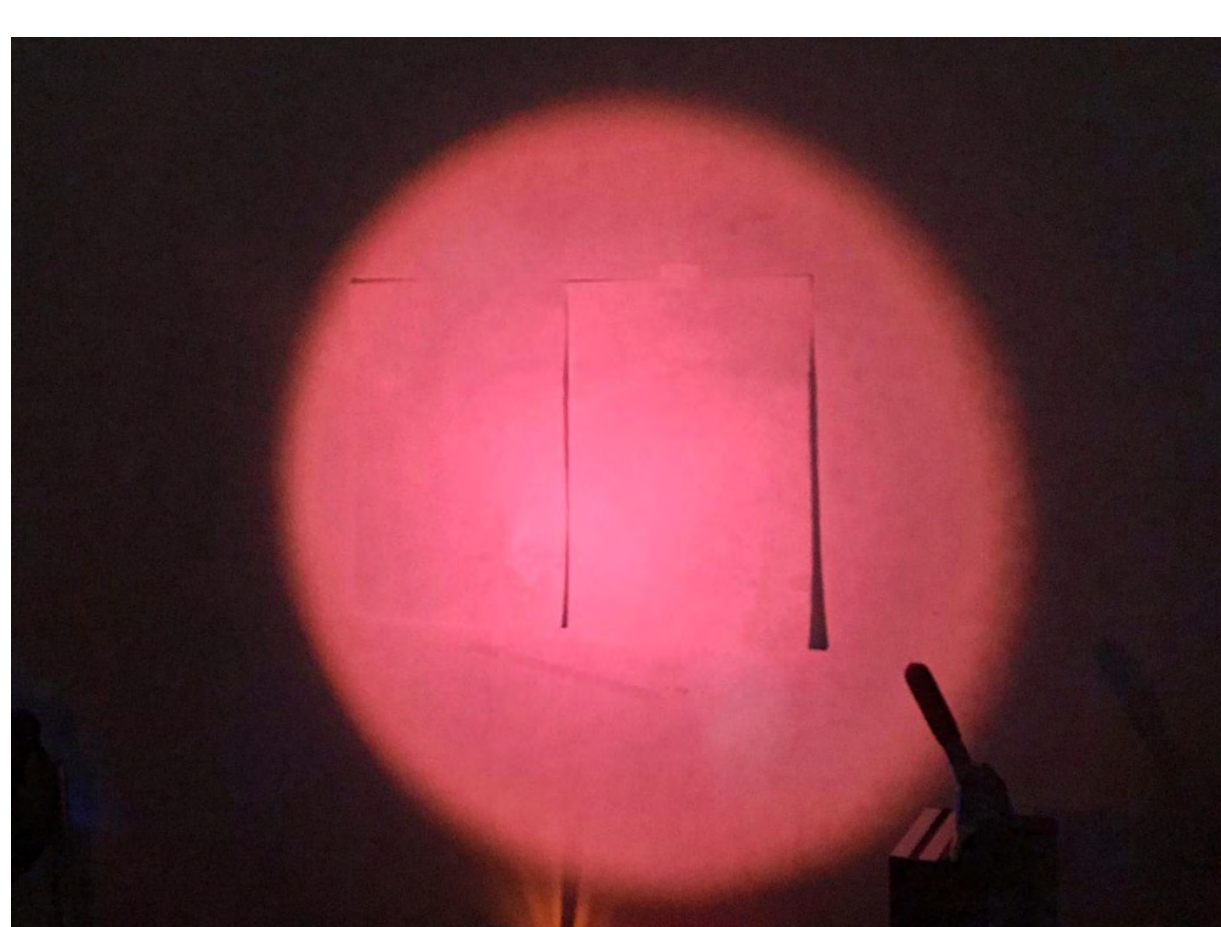
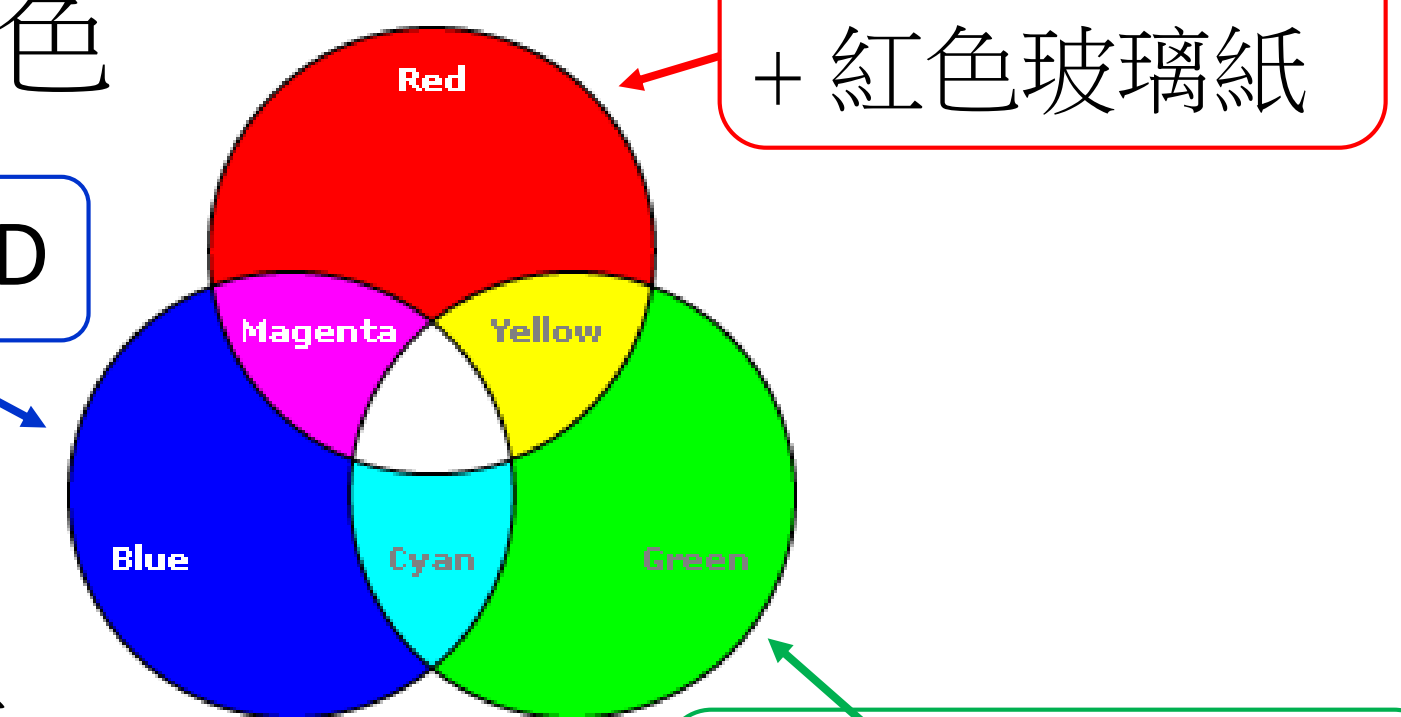
- (1)光的**三原色-RGB**疊色之概念。
- (2)以實驗二最佳的參數：細胞粉碎、濃度為100μl的量子點PMMA膜為綠光膜
- (3)玻璃紙之特性：  
紅色玻璃紙吸收了藍、綠色的光，並只讓紅光通過。
- (4)光的三原色

### 2. 實驗步驟(由左至右)：

- (1)以手電筒包覆紅色玻璃紙，製造出簡易紅光。
- (2)以積分球之入射光465nm之藍光做為藍光光源。
- (3)將量子點膜放置在465nm光源前，以藍光激發量子點膜，混合出靛藍色。
- (4)將靛藍色加入紅光，且以RGB三原色混和出白光。

### (4)光的三原色

465nm藍光LED





# 結論

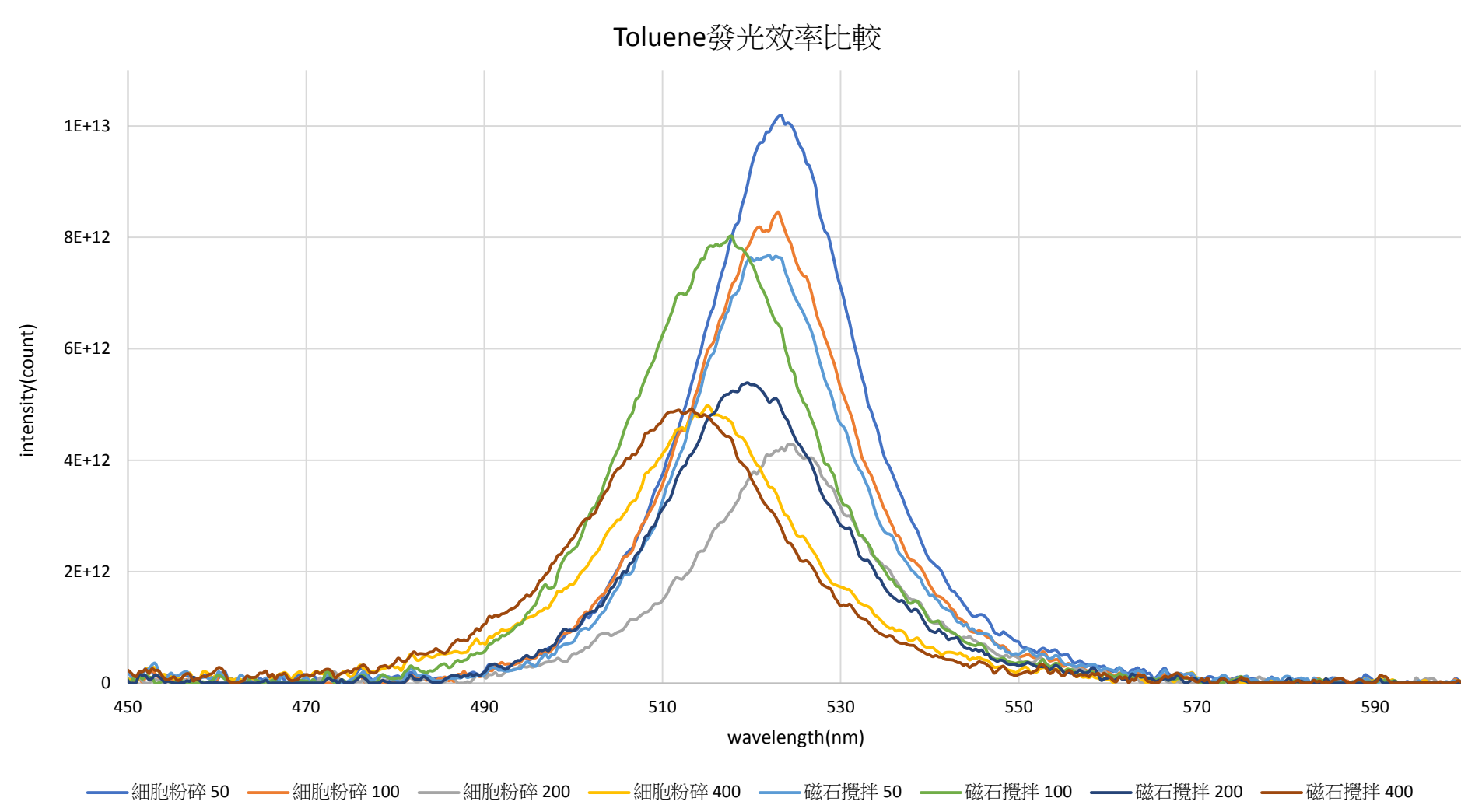
在本次實驗中，首先，比較兩種製程的差異，再者，由於利用細胞粉碎所得的產物比磁石攪拌所得的產物有更好的發光效率，因此最後選擇以細胞粉碎作為製造方法，並加入高分子聚合物PMMA，製作出量子點薄膜，而此薄膜不只可以達到長期穩定的需求，更可保存量子點色域廣、高發光效率的優勢。

## 製作薄膜

## 比較製程

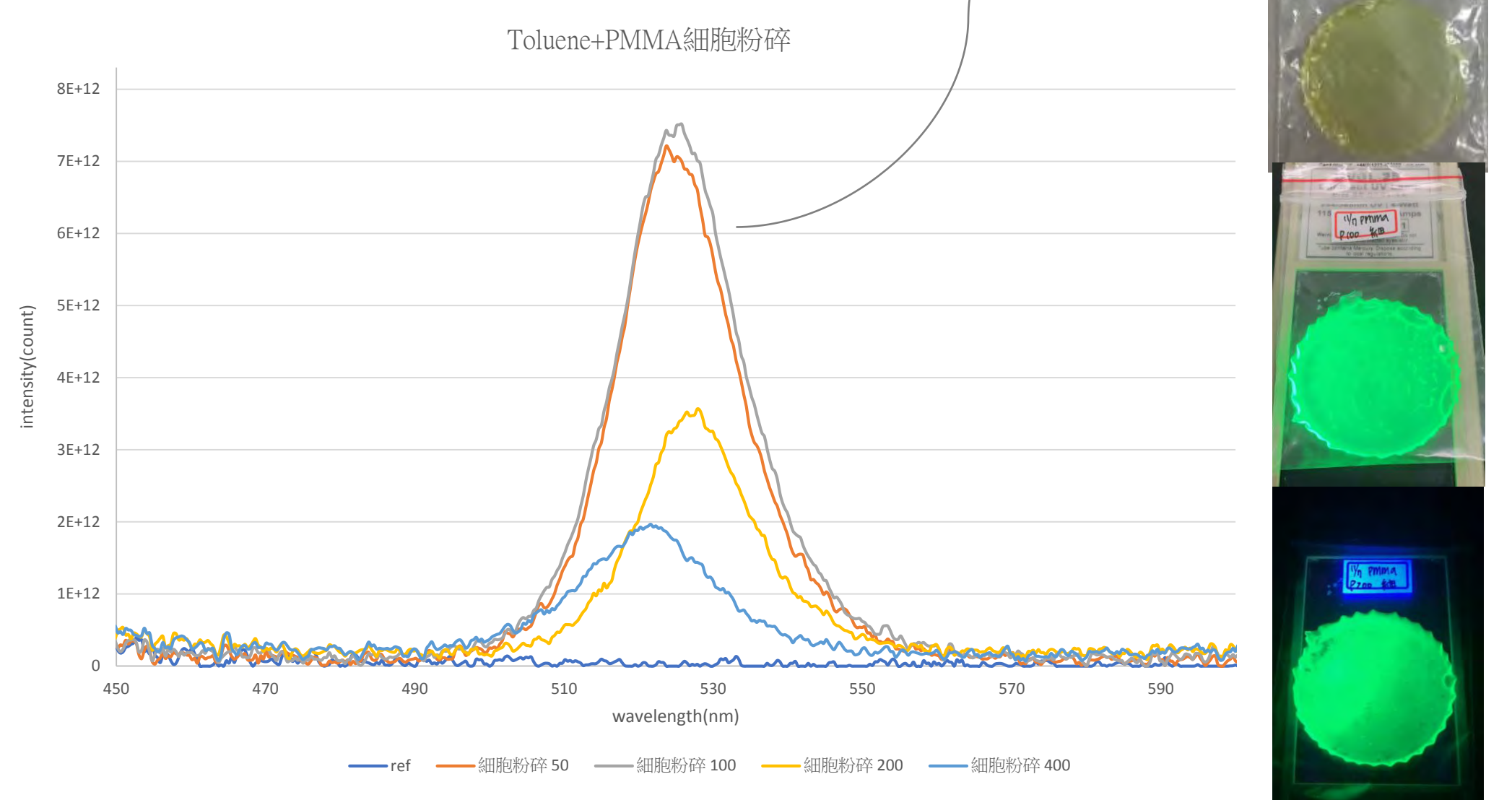
## 數據分析

### 實驗一



1. P:50 $\mu$ l、P:100 $\mu$ l的主發光波長皆為我們期待的綠光。
2. 疊圖後，P:50 $\mu$ l有著最高的發光效率，且是實驗所希望的綠光，因此我們期待接下來的PMMA薄膜中P:50 $\mu$ l的發光情形。

### 實驗二

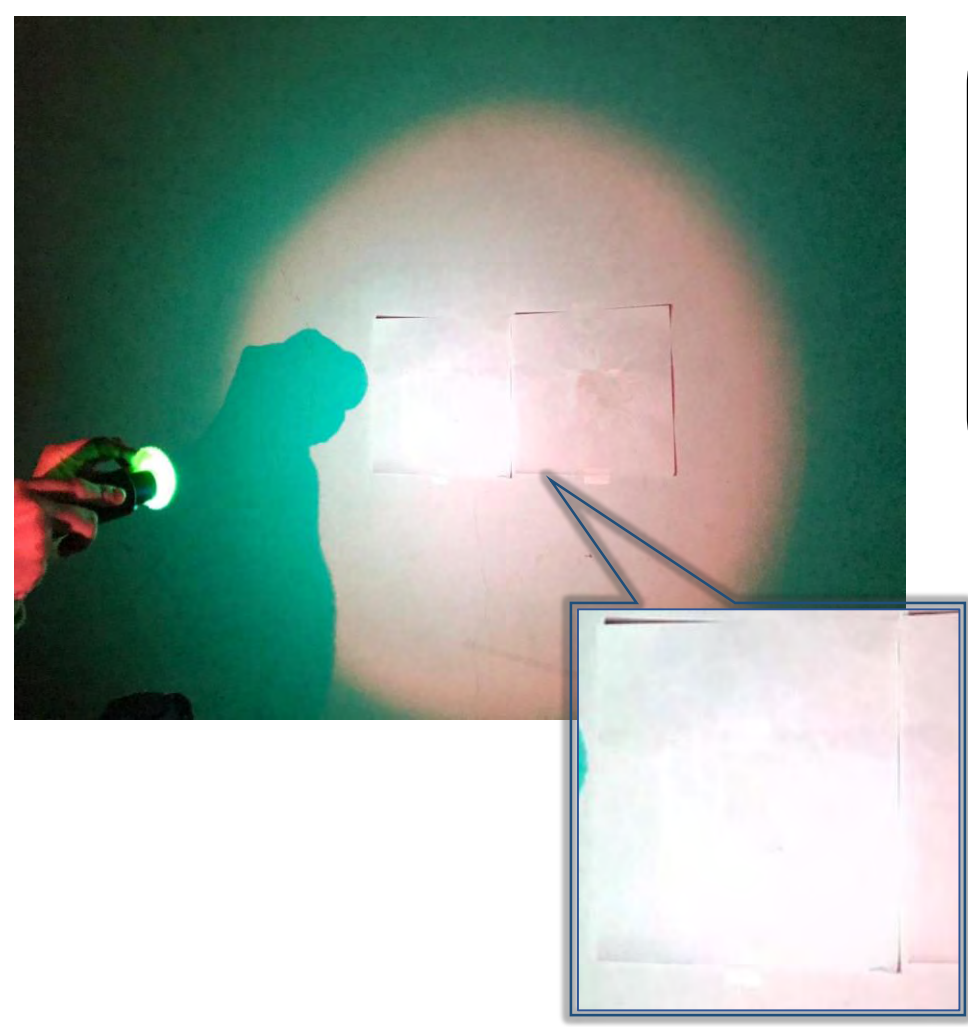


1. 此量測中雖然P:50 $\mu$ l及P:100 $\mu$ l在的趨勢線十分接近，但因P:100 $\mu$ l中的濃度提高，也造成發光效率些微上升。
2. 由於發光效率最高的為P:100 $\mu$ l，所以我們選擇P:100 $\mu$ l作為簡易顯示器之材料。

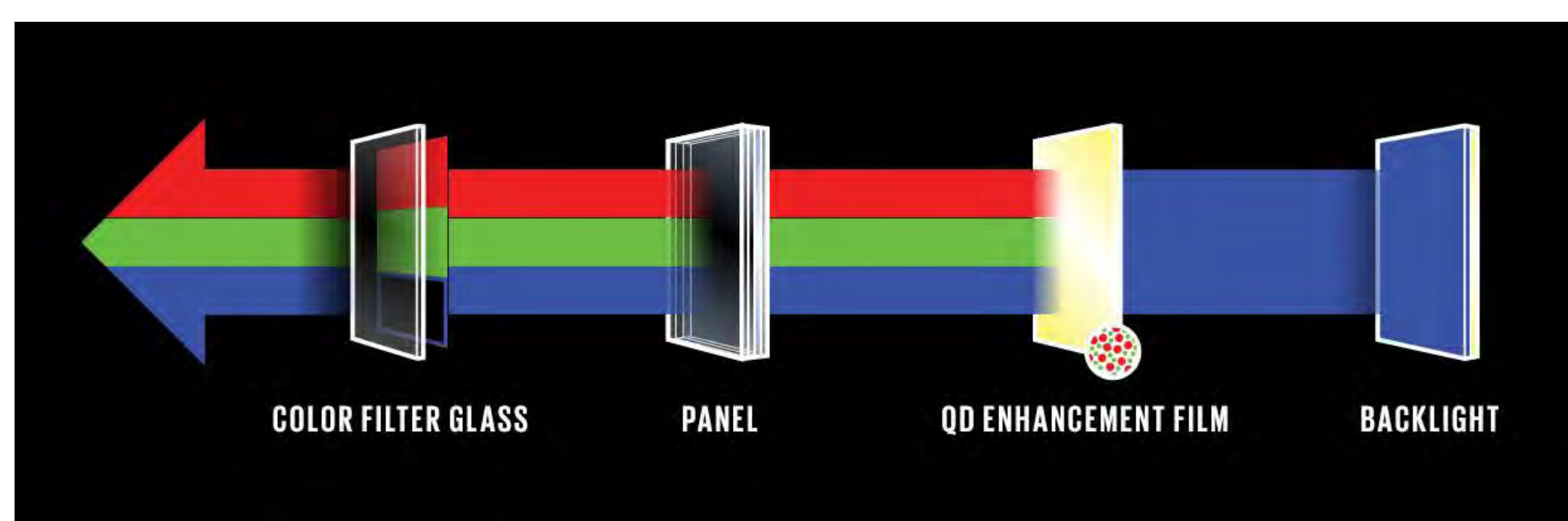
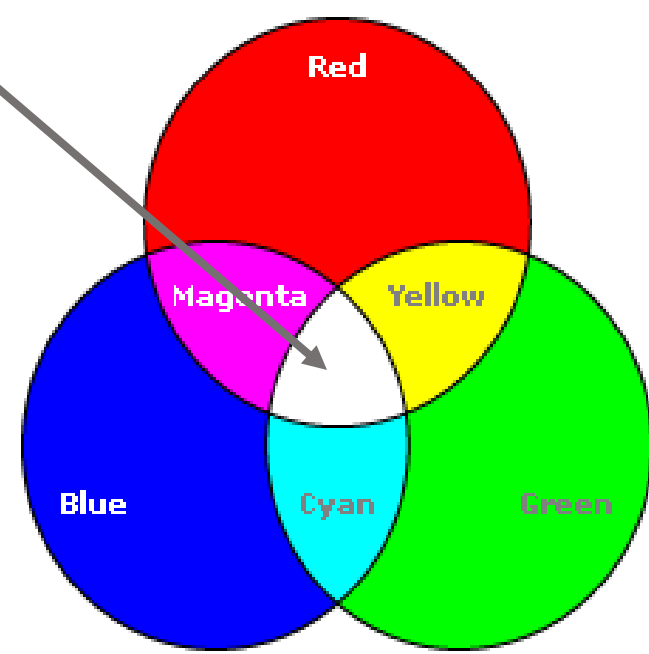
## 白光混成

### 實驗三

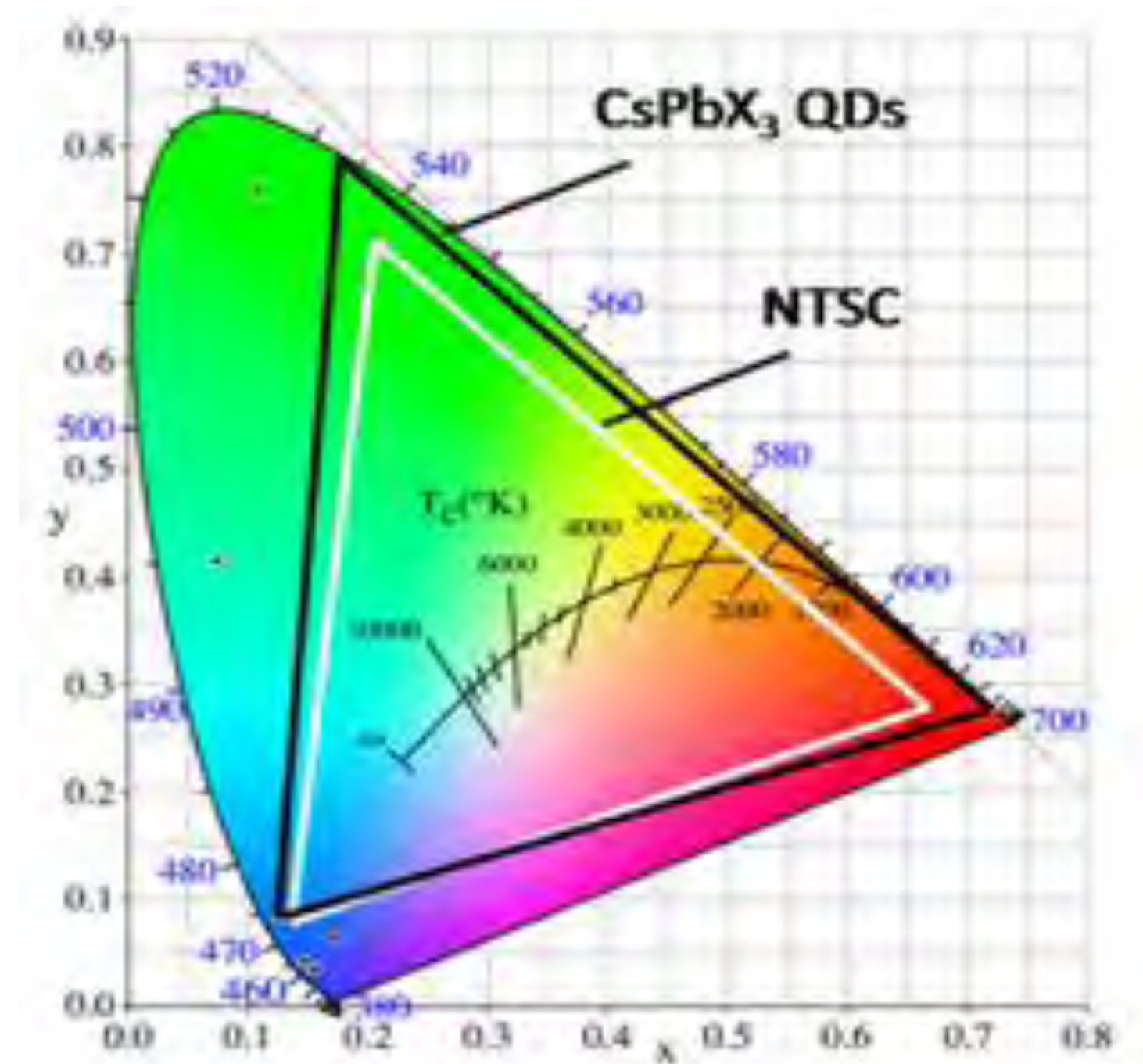
PMMA綠光亮子點膜+ LED藍光+(白光+紅色玻璃紙)



將量子點膜放置在465nm光源前，以藍光激發量子點膜，並以RGB三原色混和出白光。



圖五、量子點顯示器應用示意圖[5]



### 量子點薄膜CIE圖之分析

在積分球的402nm光源量測時，我們測出P:100 $\mu$ l量子點薄膜的X軸、Y軸位置為(0.1479,0.7827)，因此可在原本空白的CIE圖上加入已製造之量子點膜的位置。

並於疊圖後，使用直線連接量子點膜、紅光及藍光，發現其所構成的色域非常廣，相較右圖的NTSC，發現鈣鈦礦量子點的廣色域是確實存在的。

## 未來展望

礙於研究時間的限制，我們沒有足夠的時間探討紅光量子點溶液及製造紅光量子點膜的製程，但此初步的結果也顯示未來製作紅光量子點膜的可行性。



以室內白光+UV燈照射

以室內無光+UV燈照射



## 參考文獻

1. QLED vs. W-OLED: TV Display Technology Shoot-Out
2. Suresh Kumar Kailasa(2013). Semiconductor Nanomaterials-Based Fluorescence Spectroscopic and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Mass Spectrometric Approaches to Proteome Analysis. Materials 2013, 6(12), 5763-5795
3. 王迪彥、廖湘如、林柔均、陳奕嘉(2018年3月)鈣鈦礦螢光奈米晶體在光電領域之應用
4. Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction
5. How QD Makers See the Future of Displays-Display Daily (詳細文獻請參閱作品說明書)