

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030008

參展科別 化學

作品名稱 全無機 CsPbBr₃ 鈣鈦礦量子點與其二價陽離子摻雜之光學特性、穩定性與噴墨列印應用之研究

得獎獎項 四等獎

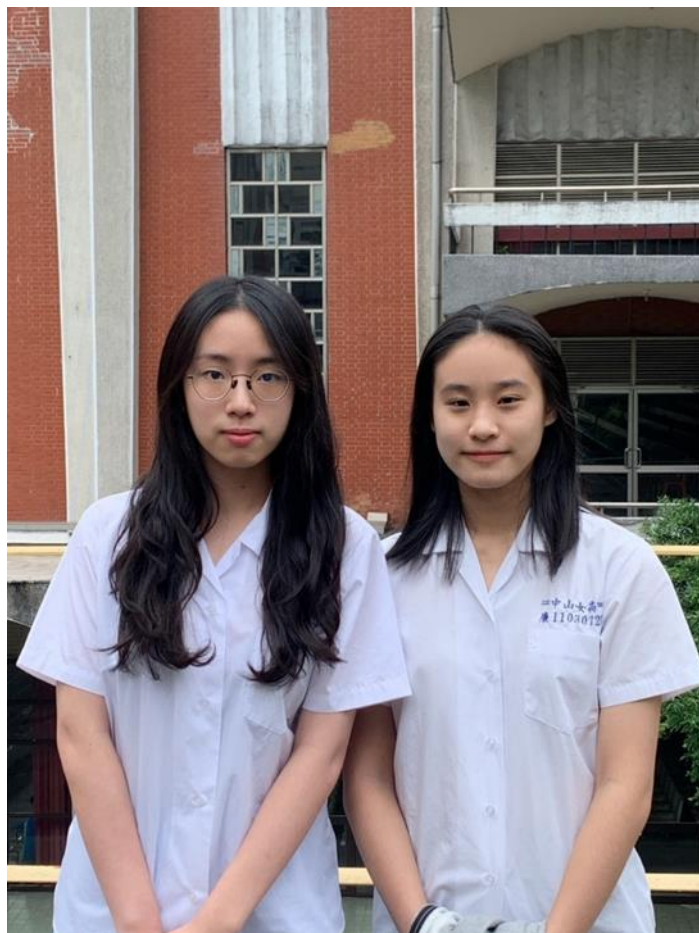
就讀學校 臺北市立中山女子高級中學

指導教師 蔡孟霖、王聖茹

作者姓名 鄭衣倓、羅珮珊

關鍵詞 鈣鈦礦、摻雜、放光波長

作者簡介



我們是來自中山女高的鄭衣倓和羅珮珊，熱愛化學實驗和學習新知的我們，在專題實驗中拓展新的視野，雖然過程中面臨許多困難，我們仍能理性解決問題，克服重重關卡，讓我們理解科學的奧秘，感謝一路支持我們的老師、教授和學長姐們，給予許多建議，讓我們在浩瀚的科學宇宙中汲取經驗，找尋屬於我們的道路，使我們收益良多。

摘要

近年來鈣鈦礦量子點應用於液晶螢幕中，調控放光顏色、穩定性與鉛離子含量為值得研究課題。本研究利用量子侷限效應特性，以 CsPbBr₃ 綠色量子點為基礎，透過改變量子點尺寸，調控其放光波長。我們改變濃度、合成溫度、配體量、莫耳比進行實驗，分析其螢光光譜，在不改變元素組成下，改變了其放光顏色。為降低鉛離子毒性，摻雜鋅、鎳離子進入鈣鈦礦量子點部分替代鉛離子，經由晶格繞射和電子顯微鏡，確認鋅、鎳離子成功摻入晶格中，推測因鋅、鎳離子半徑較鉛離子小而產生尺寸較小之量子點。並透過螢光轉換效率的變化測試其一個月內之穩定性，發現摻入鋅、鎳離子的鈣鈦礦量子點有效提高穩定性。用 CsPbBr₃ 量子點溶液以噴墨列印技術呈現於硬性基板與柔性基板上。

Abstract

In recent years, perovskite quantum dots have been used in liquid crystal screens, and the regulation of emission color, stability and Pb²⁺ content is a topic worthy of study. In this study, we used CsPbBr₃ green quantum dots as a base to change the emitting color by changing the size of quantum dots and regulating their emitting wavelength. We changed the concentration, synthesis temperature, the amounts of ligands and the molar ratio. We also analyzed their fluorescence spectroscopy. We found that it is possible to change the emission color without changing the elemental composition. In order to reduce the toxicity of Pb²⁺, we doped Zn²⁺ and Ni²⁺ into the perovskite quantum dots to partially replace Pb²⁺. The XRD lattice winding and electron microscope analysis confirmed that Zn²⁺ and Ni²⁺ were successfully doped into the lattice and confirmed the inference that the smaller radius of Zn²⁺ and Ni²⁺ resulted in smaller size quantum dots than Pb²⁺. We tested the stability of perovskite quantum dots by observing fluorescence conversion efficiency's changes for one month. We found that the doping of Zn²⁺ and Ni²⁺ could improve the stability. We use CsPbBr₃ quantum dot solutions to present on rigid and flexible substrates by inkjet printing technology.

壹、前言

一、 研究動機

近年來，液晶顯示器盛行，相較於世面上傳統的材料，應用鈣鈦礦量子點的有機發光二極體 QLED 擁有較窄之放光半高寬 [表 1-1]、色域廣[圖 1-1]、螢光轉換效率高 (PLQY)、低毒性的特性，是非常有潛力的一種材料。為了顯示多彩的顏色，在改變放光波長時常混入藍、紅色量子點，但因其結構不穩定，壽命短且製作失敗率高，因此希望以較穩定的綠色量子點為基礎進行改造，也能達到改變放光顏色的目的。除此之外，鈣鈦礦量子點雖然有較低的毒性，但仍其含有微量 Pb^{2+} ，因此發展摻雜置換有毒 Pb^{2+} 為值得研究的課題。另外，鈣鈦礦量子點面臨穩定性挑戰，大多數鈣鈦礦量子點在溶液中可以較穩定存在，但其壽命無法維持太久。若改善這些缺陷，鈣鈦礦量子點將能有更好的應用性。

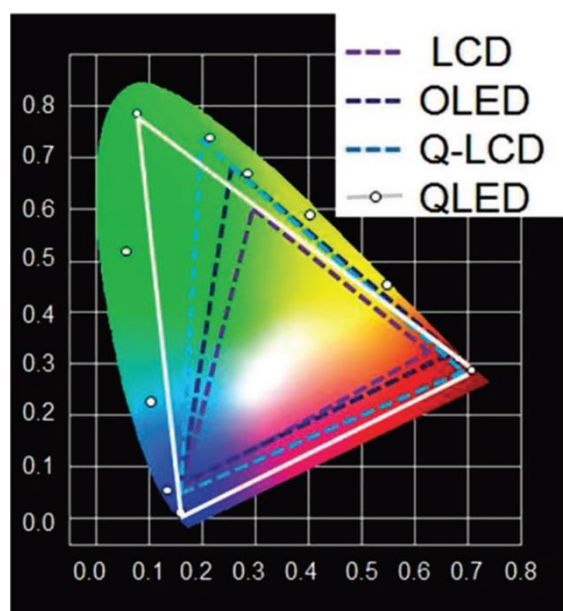


圖 1-1 各發光極體之色域 (QLED 色域最廣) 出自參考文獻 10.

表 1-1 顯示器材料特性 (鈣鈦礦量子點半高寬窄，毒性低，色域廣)

不同量子點	CdSe	InP	CsPbBr ₃
放光半高寬	~35 nm (綠光)	~40 nm (綠光)	~20 nm (綠光)
螢光量子轉換效率	~80%	<60%	~85%
毒性	高	中	低
色域	高	侷限	高

二、 研究目的

- (一) 利用量子侷限效應，以合成溫度、前驅劑濃度、前驅物粉末比例與表面配體添加量的調整，改變鈣鈦礦量子點尺寸，調控放光波長。
- (二) 透過摻雜 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 降低 Pb^{2+} 比例，降低毒性。
- (三) 透過摻雜 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} ，提高穩定性。
- (四) 鈣鈦礦量子點溶液應用於噴墨列印技術上，展示其自訂化點陣圖。

三、 文獻回顧

(一) 量子侷限效應

一粒子尺寸下降到極小時，由於晶粒體積甚小，因此電子與電洞將會被侷限在此一微小晶粒內，其再結合機率變大，造成發光效率變高。當尺寸越小時，能帶邊緣的態密度變小，產生分裂，能隙變大，放光波長藍移。因此可透過控制粒子尺寸改變能隙大小，影響量子點放光波長。當量子點尺寸變小、能隙變大則放光波長產生藍移，若尺寸變大則產生紅移[圖 1-2]。因此，我們可以藉由不同的操縱變因去改變量子點晶體尺寸，進而去改變放光波長。

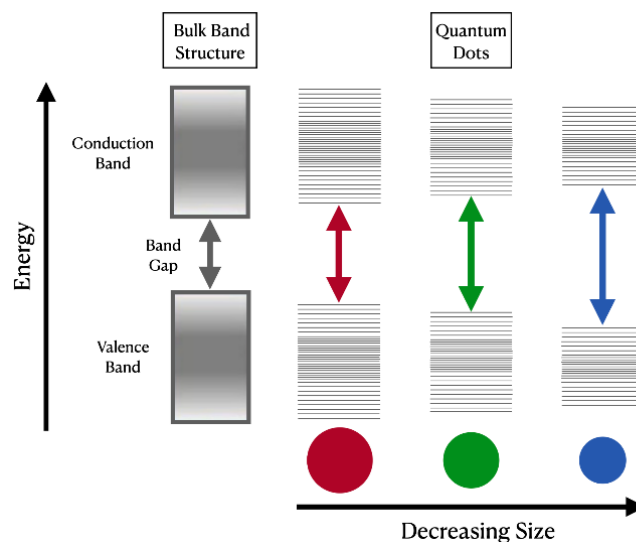


圖 1-2 量子侷限效應

(二)鈣鈦礦結構

最早被發現的天然鈣鈦礦為 CaTiO_3 ，之後凡是其結構與它相同者皆被稱之為鈣鈦礦材料，其化學通式為 ABX_3 。在一個鈣鈦礦結構中 B 原子佔據六面體的中心，A 原子位於六面體的頂點，X 原子則位於六面體的面心。其 A 位置為一價金屬陽離子，B 位置為二價金屬陽離子，而 X 位置為一價之鹵素離子，如 CsPbBr_3 。[圖 1-3]。

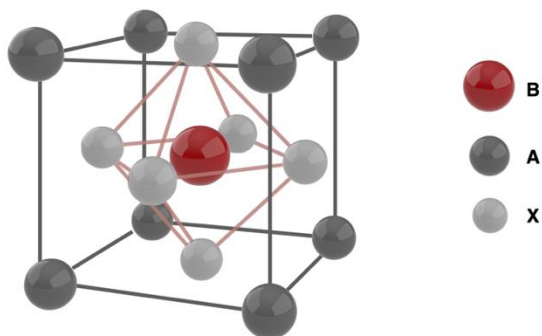


圖 1-3 鈣鈦礦結構(A=Cs, B=Pb, X=Br)

(三)螢光光譜

經光源照射電子，由低能帶被特定激發波長激發躍遷至至高能帶後，短時間內回到低能帶與電洞再覆合時放出光。可藉此分析放出光的波長和放光半高寬。在螢光光譜中波峰最大值一半時的寬度，稱之為放光半高寬（full width at half maximum, FWHM），表示放光純淨度高低，寬度越窄放光純淨度越高，顯色效果越好。如[圖 1-4]。本研究透過 FWHM 的大小比較放光純淨度。

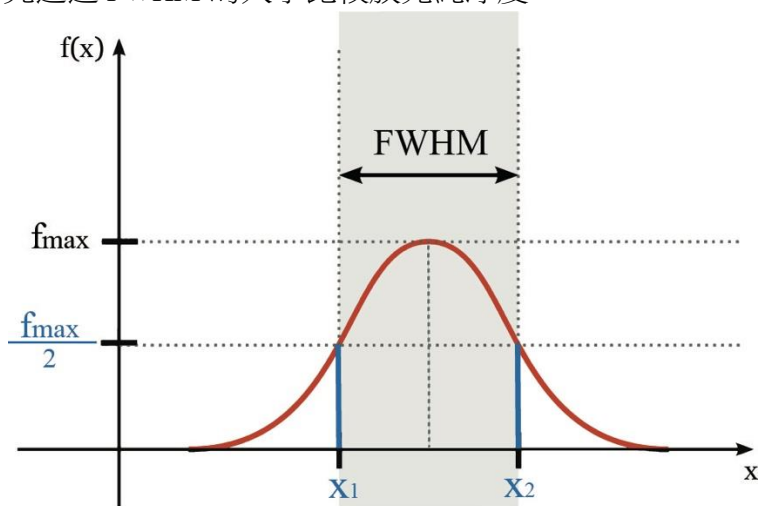


圖 1-4 放光半高寬定義

貳、研究方法

一、研究藥品與器材

(一) 藥品

藥品名稱	化學式	中文名稱	純度
Cesium bromide	CsBr	溴化銫	99%
Lead bromide	PbBr ₂	溴化鉛	>98%
Zinc bromide	ZnBr ₂	溴化鋅	98%
Nickel(II) bromide	NiBr ₂	溴化鎳	98%
Dimethylformamide, DMF	C ₃ H ₇ NO	二甲基甲醯胺	99%
Toluene	C ₇ H ₈	甲苯	>99.5%
Oleic acid, OA	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	油酸	99%
Oleylamine, OLA	C ₁₈ H ₃₇ N	油胺	80-90%

(二) 器材

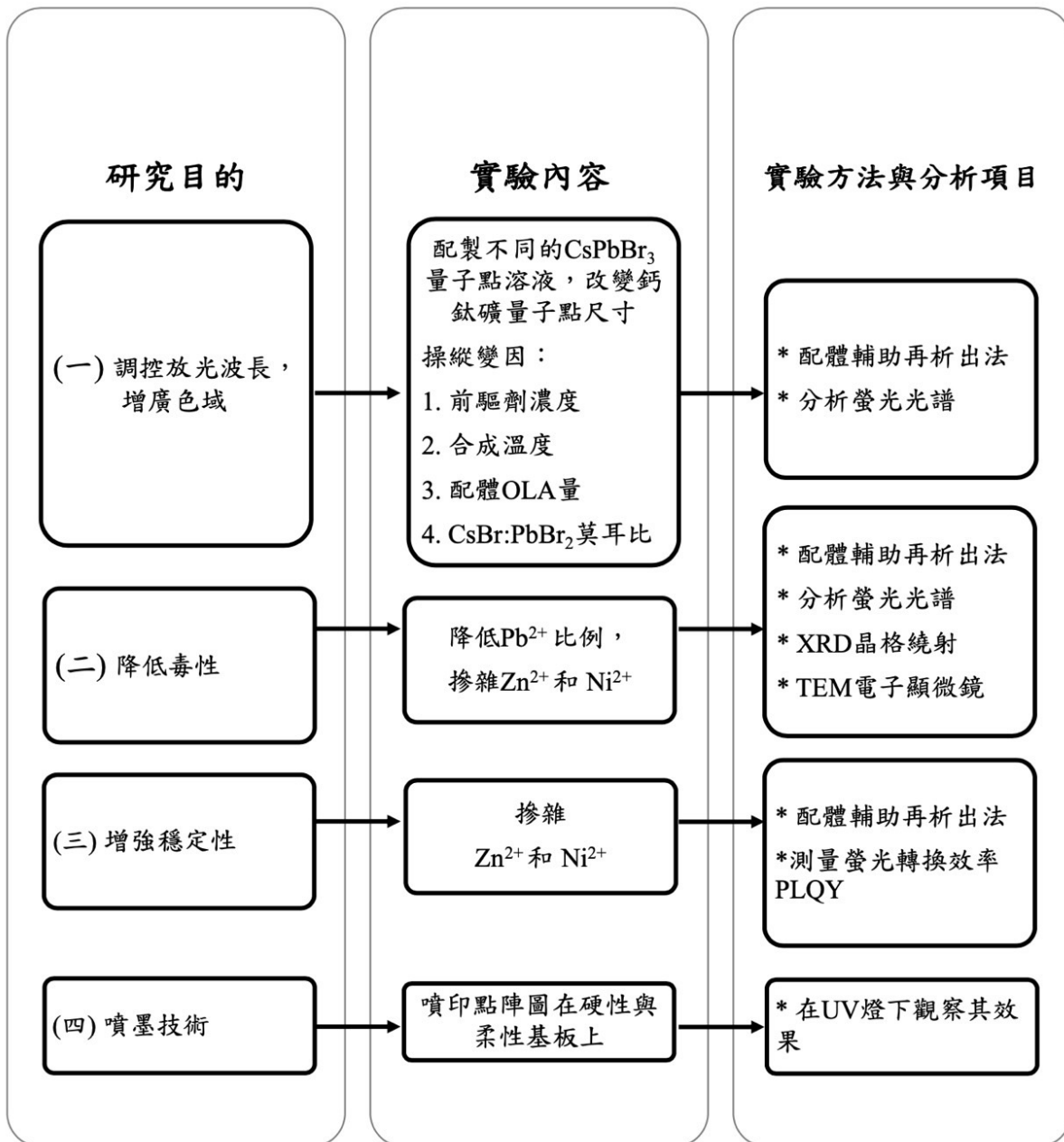
微量吸管	加熱板	磁石攪拌器	秤量紙
樣本瓶	玻璃/柔性基板	矽基板	鍍碳銅網

(三) 儀器設備

粉末 X-光繞射儀 (Powder X Ray Diffractometer, XRD)	分光光譜儀 (Photoluminescence spectrometer)	穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)
積分球 (Integrating sphere)	奈米材料噴墨印表機	UV 燈箱 (Ultraviolet light box)

二、研究流程

(一) 研究架構



(二)配體輔助再析出法

1. 原理

利用前驅物粉末在極性溶劑與非極性溶劑（反溶劑）中的溶解度差異，並配合表面配體，使前驅劑溶液在反溶劑中強制自組裝並析出鈣鈦礦量子點。

2. 操作流程

- (1) 首先將前驅物粉末，如 CsBr 與 PbBr₂。
- (2) 溶解於極性溶劑，如 DMF，待粉完全溶解後。
- (3) 加入長碳鏈之 OLA 或 OA 作為表面配體，以限制晶體成長與防止團聚。
- (4) 其後將前驅劑溶液緩慢滴入快速攪拌之反溶劑（甲苯）中，鈣鈦礦量子點將會瞬間形成。(CsBr+PbBr₂ → CsPbBr₃)。如[圖 2-1]。

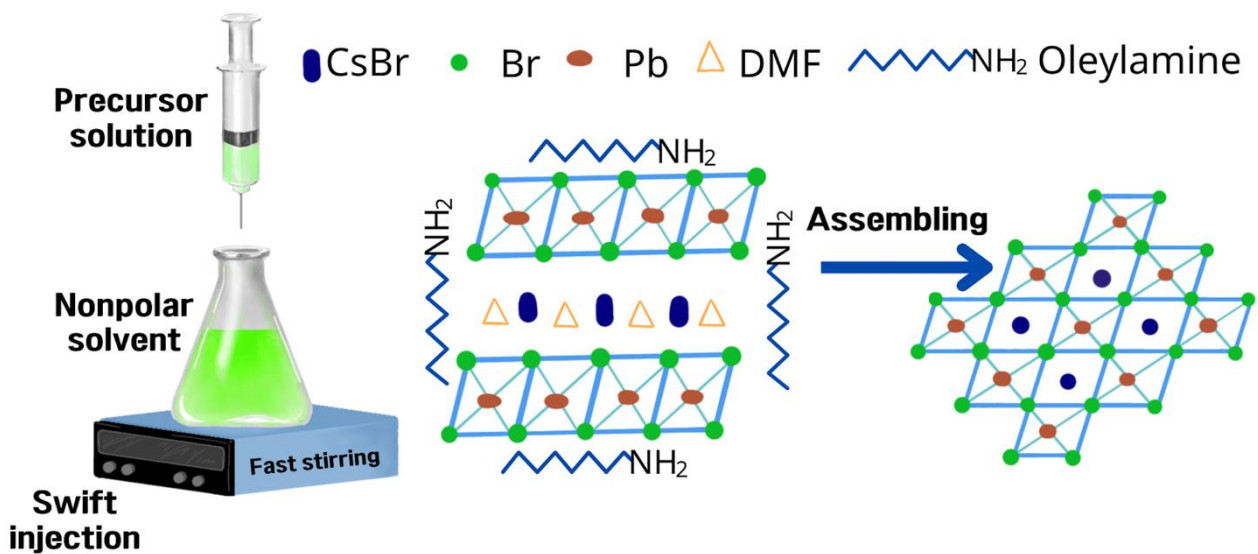


圖 2-1 配體輔助再析出法

四、 實驗內容與步驟

(一) 不同濃度之 CsPbBr₃ 配製

1. 量秤藥品

濃度(M)	CsBr 質量(g)	PbBr ₂ 質量(g)
0.03	0.0319	0.0550
0.01	0.0106	0.0183
0.005	0.0053	0.0091

- 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，再加入 250 μ L OL 和 50 μ L OA 攪拌 2 min
- 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 甲苯
- 觀察白光/紫外光下顏色，以及螢光光譜圖波長趨勢和放光半高寬

(二) 不同合成溫度之 CsPbBr₃ 配製

- 配製三罐相同藥品：0.0106 g CsBr 和 0.0183 g PbBr₂ 配製成 0.01 M 溶液
- 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，分別加入 250 μ L OA
- 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 30 °C、45 °C、60 °C 的甲苯中
- 觀察白光/紫外光下顏色，以及螢光光譜圖波長趨勢和放光半高寬

(三) 不同 OLA 量之 CsPbBr₃ 配製

- 配製四罐相同藥品：0.0106 g CsBr 和 0.0183 g PbBr₂ 配製成 0.01 M 溶液
- 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，分別加入 250 μ L OA
- 分別加入 10、50、100、200 μ L OLA 攪拌 2 min
- 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 甲苯
- 觀察白光/紫外光下顏色和螢光光譜圖波長趨勢和放光半高寬

(四) 不同 CsBr :PbBr₂ 莫耳比例之 CsPbBr₃ 配製

- 量秤藥品

濃度比 (M)	CsBr 質量 (g)	PbBr ₂ 質量 (g)
0.02:0.01	0.0212	0.0183
0.01:0.01	0.0106	0.0183
0.008:0.01	0.0085	0.0183
0.005:0.01	0.0053	0.0183

- 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，加入 250 μ L OLA 和 50 μ L OA 攪拌 2 min
- 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 甲苯
- 觀察白光/紫外光下顏色和螢光光譜圖波長趨勢和放光半高寬

(五) 摻雜 Zn^{2+} ，用不同 $PbBr_2:ZnBr_2$ 比例之配製

1. 量秤藥品

CsBr (mmol)	PbBr ₂ (mmol)	ZnBr ₂ (mmol)
0.15	0.15	0
0.15	0.12	0.03
0.15	0.09	0.06
0.15	0.06	0.09
0.15	0.03	0.12
0.15	0	0.15

2. 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，加入 250 μ L OLA 和 50 μ L OA 攪拌 2 min
3. 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 甲苯
4. 觀察白光/紫外光下顏色和螢光光譜圖波長趨勢、放光半高寬、螢光轉換效率

(六) 摻雜 Ni^{2+} ，用不同 $PbBr_2:NiBr_2$ 比例之配製

1. 量秤藥品

CsBr (mmol)	PbBr ₂ (mmol)	NiBr ₂ (mmol)
0.15	0.15	0
0.15	0.12	0.03
0.15	0.09	0.06
0.15	0.06	0.09
0.15	0.03	0.12
0.15	0	0.15

2. 加入 DMF 5 mL 於磁石攪拌機上攪拌至全溶，加入 250 μ L OLA 和 50 μ L OA 攪拌 2 min
3. 取 500 μ L 上述溶液反溶於 10 mL 甲苯
4. 觀察白光/紫外光下顏色和螢光光譜圖波長趨勢、放光半高寬、螢光轉換效率

(七) 製備有無摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點之 XRD 晶格繞射試片

1. 製備待測量樣品(鈣鈦礦量子點膠體溶液)

無摻雜	摻雜 Zn^{2+}	摻雜 Ni^{2+}
$CsPbBr_3$	$PbBr_2:ZnBr_2$	$PbBr_2:NiBr_2$
0.03 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol

2. 將樣品滴在 70 °C 矽基板，滴 6~8 層
3. 靜置 15 分鐘等待烤乾，如[圖 2-2]
4. 利用粉末 X-光繞射儀得到 XRD 晶格繞射圖

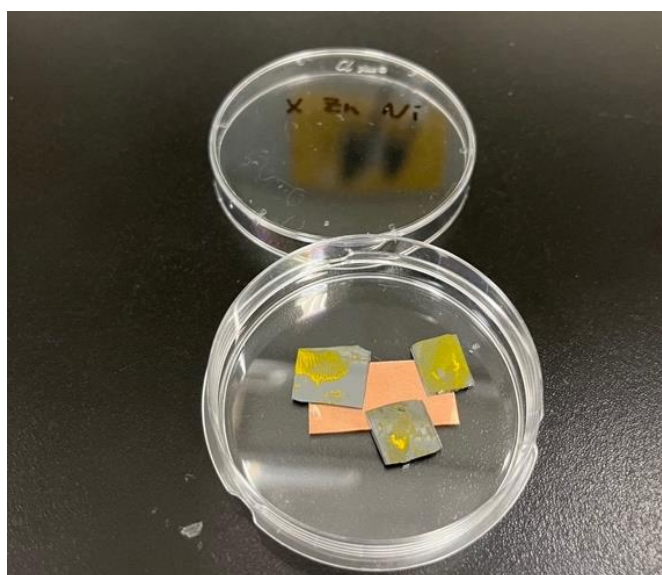


圖 2-2 XRD 之試片

(八) 製備有無摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點之 TEM 電子顯微鏡試片

1. 製備待測量樣品 10mL (鈣鈦礦量子點膠體溶液)

無摻雜	摻雜 Zn^{2+}	摻雜 Ni^{2+}
$CsPbBr_3$	$PbBr_2:ZnBr_2$	$PbBr_2:NiBr_2$
0.03 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol

2. 將樣品滴在 70 °C TEM 專用鍍碳銅網（直徑 75 micrometer）上，滴 6~8 層，如[圖 2-3]

3. 靜置 15 分鐘等待烤乾，並用 200 kV 電子槍投射得到 TEM 電子顯微鏡下影像圖和 X 射線譜



圖 2-3 製作 TEM 電子顯微鏡試片

(九) 測量有無摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點穩定性

1. 每隔 7 天分別測量其螢光轉換效率並持續一個月
2. 將每週 PLQY 之數值轉換為剩餘率
3. 繪製 PLQY 隨時間推移的剩餘率折線圖

(十) 應用於鈣鈦礦量子點噴墨列印自訂化點陣圖

1. 製備 3 種噴墨溶液 10mL(鈣鈦礦量子點膠體溶液)

無摻雜	摻雜 Zn^{2+}	摻雜 Ni^{2+}
$CsPbBr_3$	$PbBr_2:ZnBr_2$	$PbBr_2:NiBr_2$
0.03 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol	0.09 mmol:0.06 mmol

2. 將 2 mL 量子點膠體溶液加入墨匣中
3. 裝入噴墨列印機中
4. 噴墨列印在玻璃基板和柔性基板 (PET)

參、研究結果與討論

一、不同濃度之 CsPbBr₃ 螢光光譜

透過改變 CsPbBr₃ 在前驅物溶液中的濃度，調整放光波長。實驗結果如[圖 3-1]。

[CsPbBr ₃](M)	Peak (nm)	FWHM (nm)
0.03	522	19
0.01	519	20
0.005	515	22

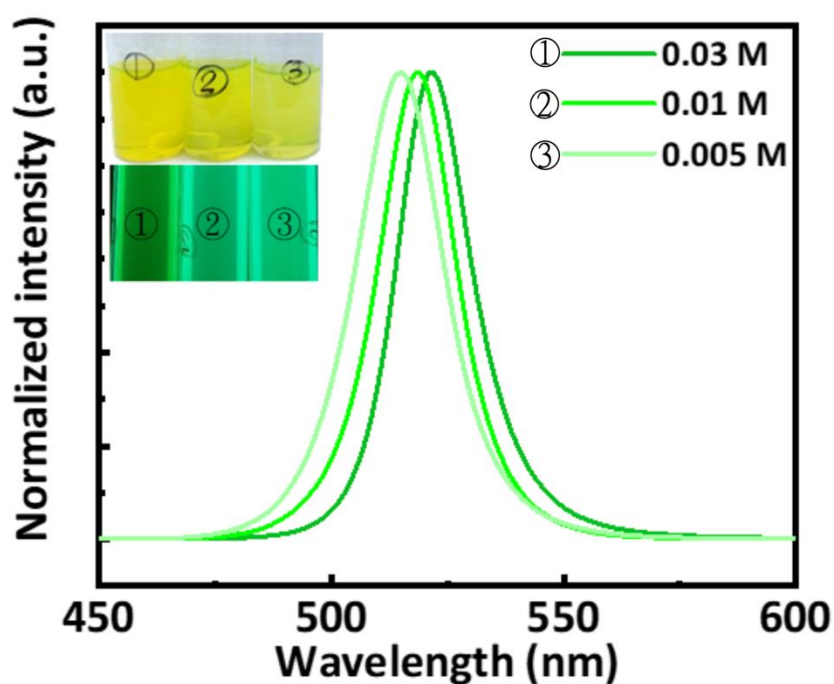


圖 3-1 CsPbBr₃ 膠體溶液濃度之放光波長圖

討論:

在白光下可看到隨著濃度越低，顏色由深黃變至淺黃。而在紫外光下可以明顯用肉眼觀察到隨濃度越低，顏色偏藍，如[圖 3-1 左上方]。由量子侷限效應可知鈣鈦礦量子點尺寸變大，電子電洞結合機率變小，使能隙變小，放光波長隨之紅移。如圖[3-1]之放光波長，濃度越高，放光波長隨之紅移，推測鈣鈦礦量子點因較高濃度，增加有效碰撞機率，導致粒子間的再結合，CsPbBr₃ 晶體粒子尺寸變大，如圖 0.03 M。螢光光譜中放光半高寬以 0.03 M 為最窄(19 nm)，放光最純淨，優於 0.01 M和 0.005 M。

二、不同溫度之 CsPbBr₃ 螢光光譜

透過改變合成溫度，調整放光波長。實驗結果如[圖 3-2]、[圖 3-3]。

Temperature(°C)	Peak (nm)	FWHM (nm)
60	522	21
45	519	21
30	519	19

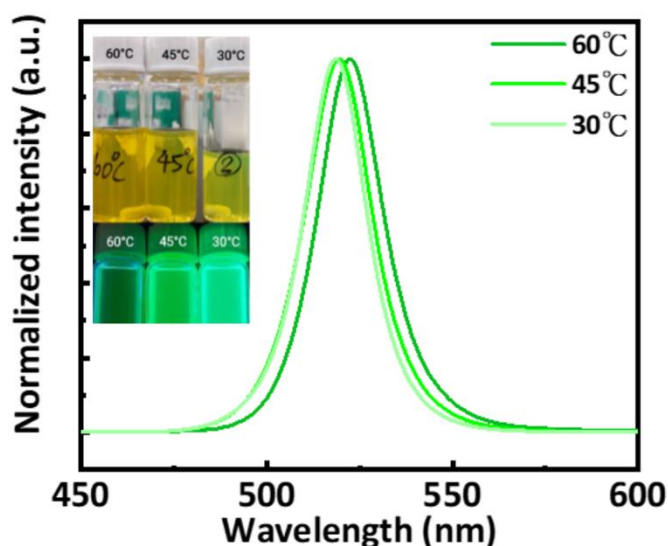


圖 3-2 CsPbBr₃ 膠體溶液溫度之放光波長圖

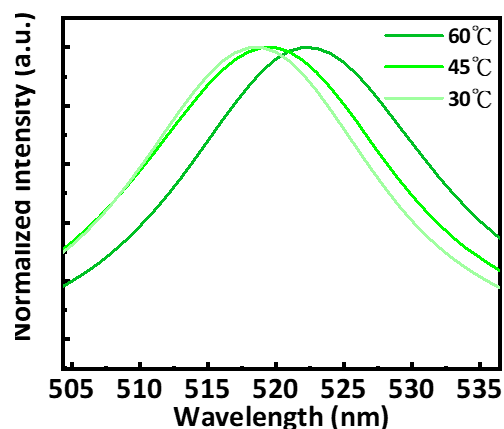


圖 3-3 放光波長波峰之放大圖

討論:

白光下觀察到隨著溫度越高顏色由淺黃色至深黃色，如圖[3-2 左上方]。從螢光光譜觀察到隨著溫度越高，放光波長會紅移，推測因溫度越高，動能越大，增加碰撞機率，導致量子點尺寸變大，電子電洞結合機率減少，造成能隙變小，使光譜產生紅移現象如圖[3-3] 60 °C。30 °C 時尺寸變小則造成藍移現象。螢光光譜中放光半高寬以 30°C 時最窄(19 nm)，其放光最純淨。

三、不同 OLA 量之 CsPbBr₃ 螢光光譜

透過改變表面配體添加量，控制鈣鈦礦量子點的晶體成長，調整放光波長。實驗結果如 [圖 3-4]。

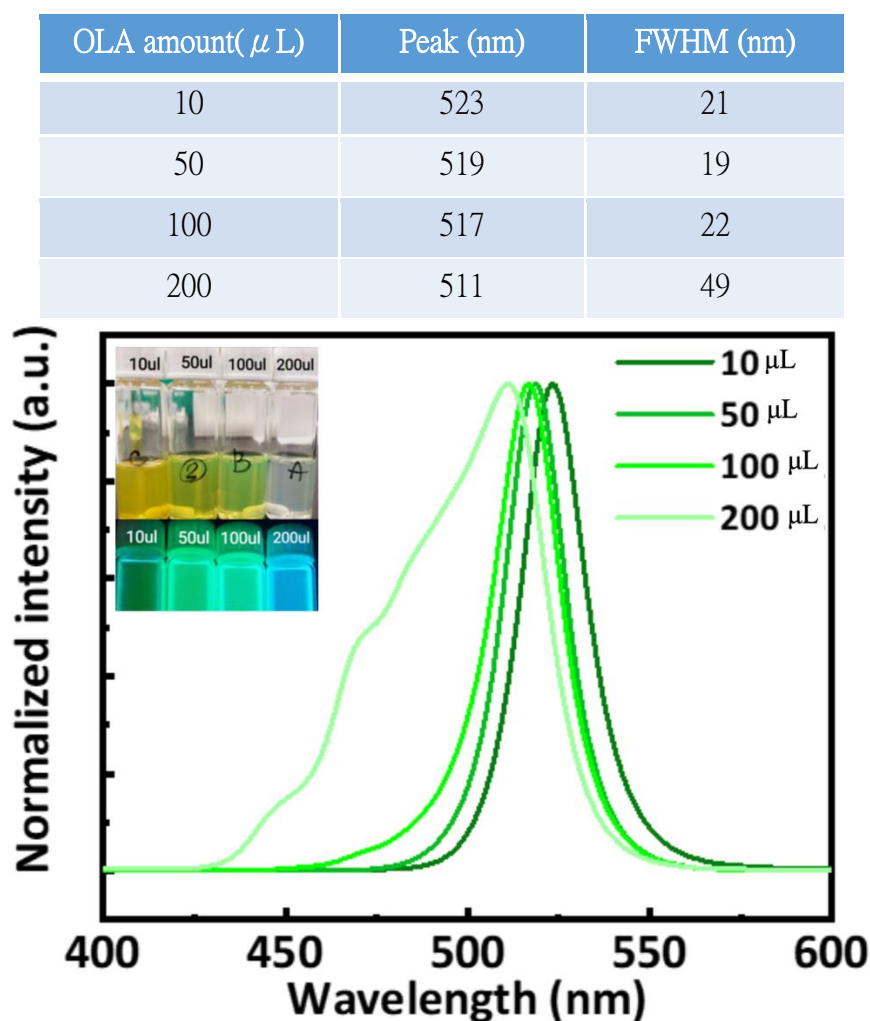


圖 3-4 CsPbBr₃ 配體添加量之放光波長

討論:

在白光下可發現隨著表面配體量的增加，顏色由黃色轉為白色透明狀。在紫外光下，表面配體添加量由少到多，則由綠色逐漸變成藍色。由圖[3-4]可發現表面配體量越多，則放光波長會藍移，推測因表面配體可藉由自身長碳鏈，和量子點形成鍵結，限制其晶體成長，進而使量子點尺寸變小，能隙變大，則放光波長藍移，如圖[3-4] 200 μ L OLA。10 μ L OLA 時尺寸變大則造成紅移現象。螢光光譜中以 50 μ L OLA 之鈣鈦礦量子點放光半高寬最窄(19 nm)，放光最純淨。

四、不同 CsBr:PbBr₂ 之比例配製螢光光譜

透過改變 CsBr 和 PbBr₂ 的莫耳數比例，調整放光波長。實驗結果如[圖 3-5]。

Molar ratio (CsBr:PbBr ₂)	Peak (nm)	FWHM (nm)
2:1	524	22
1:1	515	26
0.8:1	513	27
0.5:1	512	27

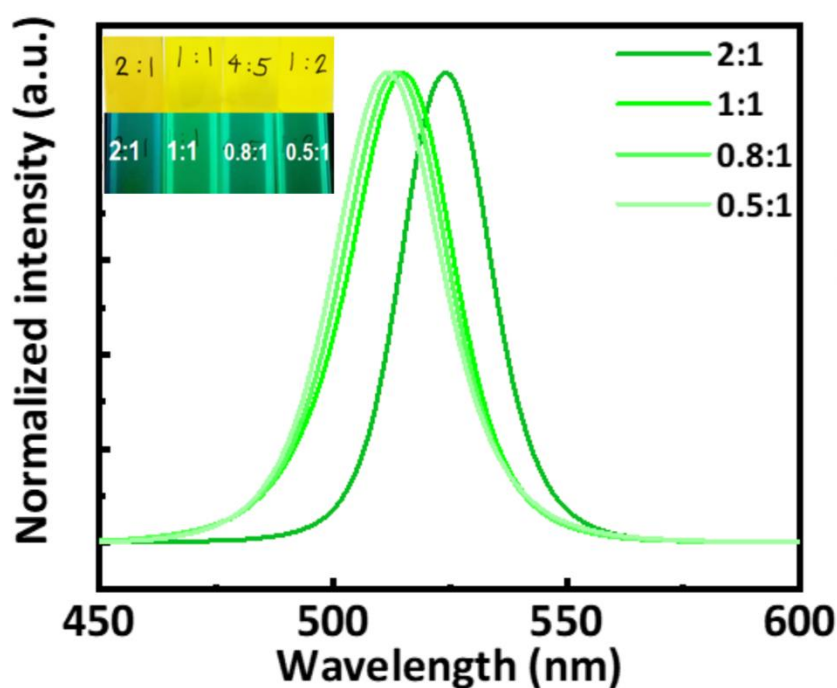


圖 3-5 CsBr:PbBr₂ 比例之放光波長

討論:

白光下觀察到隨著 CsBr 比例越高顏色由淺黃色至深黃色。紫外光下 CsBr 和 PbBr₂ 的莫耳比 0.5:1 顏色明顯偏藍。從螢光光譜觀察到隨著 CsBr 比例越高，放光波長會紅移，推測因莫耳數越高導致量子點尺寸變大，當 CsBr 莫耳數增加時，PbBr₂ 相對於 CsBr，PbBr₂ 不足以提供足夠的表面原子，導致量子點尺寸變大，進而造成能隙變小，造成紅移現象，如圖[3-5] 2:1。螢光光譜中以 CsBr 和 PbBr₂ 的莫耳比為 2:1 之鈦礦量子點放光半高寬最窄(22 nm)，放光最純淨。

- 取 FWHM 最窄之參數 0.03M，30°C，50uL OLA 進行摻雜 Zn²⁺和 Ni²⁺實驗

五、摻雜 Zn²⁺，不同 PbBr₂：ZnBr₂ 比例之螢光光譜

藉由摻雜 Zn²⁺，改變鈣鈦礦量子點的放光波長和降低 Pb²⁺的毒性。實驗結果如[圖 3-6]。

Molar ratio (PbBr ₂ : ZnBr ₂)	Peak (nm)	FWHM (nm)	PLQY(%)
1:0	528	16	11.364
4:1	525	14.8	26.534
3:2	521.8	16	12.867
2:3	518.8	18	18.944
1:4	515.8	19.8	84.185
0:1	x	x	x

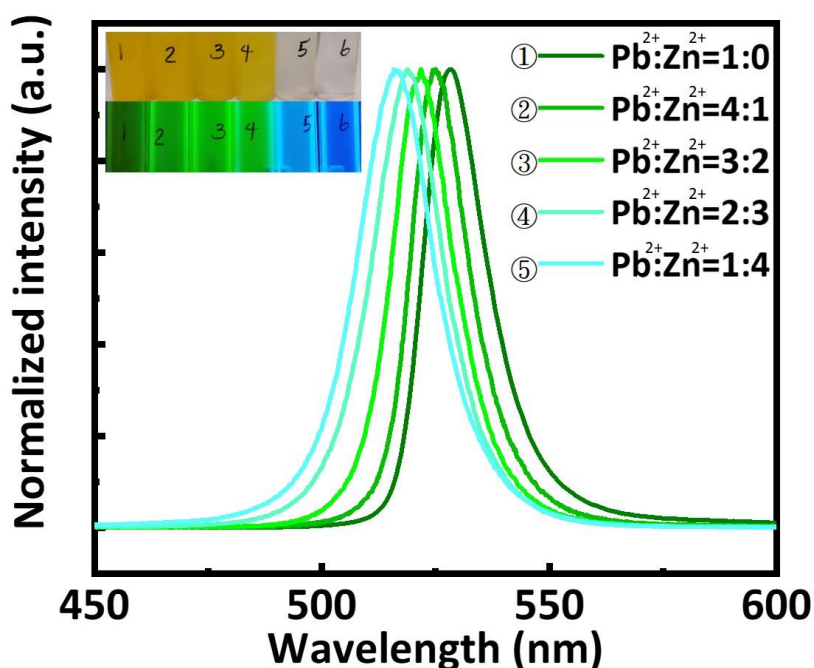


圖 3-6 PbBr₂:ZnBr₂ 比例之放光波長（6 號罐無明顯波峰）

討論:

由圖[3-6]可見在白光下 Zn²⁺的濃度越高，顏色由黃色轉為淺黃色。在紫外光下，可以看到 Zn²⁺濃度越高時，其顏色明顯偏藍。螢光光譜中所示，當 Zn²⁺比例提高時，波長變短，有藍移的現象。推測因摻雜的 Zn²⁺半徑(0.70 Å)較 Pb²⁺(1.19 Å)小，而導致能隙變大、晶格收縮，進而造成藍移的現象。然而由數據顯示，當摻雜比 0:1 時，在螢光光譜中無法呈現明顯波峰，推測 Zn²⁺無法完全取代 Pb²⁺。比較上圖之放光半高寬，當摻雜比 4:1 時，其放光半高寬

最窄(14.8 nm)，表示放光最純淨。因此摻雜比 4:1 時， Zn^{2+} 不僅可以降低 Pb^{2+} 所造成的毒性，更可以提高放光純淨度(14.8 nm<16 nm)。

摻雜比為 1:4 時，PLQY 數值雖然特別高，但推測因量子點生成量太少，吸放光能量過少，導致轉換率不準確無法被使用。從 PLQY 的欄位中顯示摻雜後的量子點 PLQY 的數值均有上升，推測因摻入的離子結合能較高，電子與電洞的結合機率提升，造成 PLQY 提升。而當摻雜比為 4:1 時，PLQY 數值最高，其螢光轉換效率最高，最具效益。

六、 摻雜 Ni^{2+} ，不同 $PbBr_2:NiBr_2$ 比例之螢光光譜

藉由摻雜 Ni^{2+} ，改變鈣鈦礦量子點的放光波長及降低 Pb^{2+} 的毒性。實驗結果如[圖 3-7]。

Molar ratio ($PbBr_2:NiBr_2$)	Peak (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)
1:0	529	22	11.364
4:1	524	22	48.364
3:2	519	23	27.865
2:3	511	25	59.452
1:4	x	x	x
0:1	x	x	x

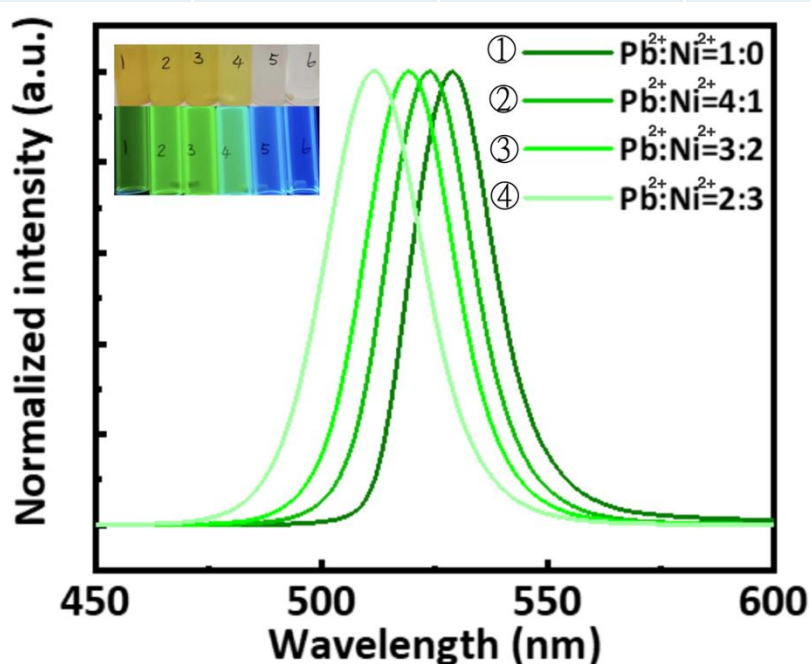


圖 3-7 $PbBr_2:NiBr_2$ 比例之放光波長 (5、6 號罐無明顯波峰)

討論:

白光下觀察到隨著 Ni^{2+} 濃度越高顏色由深黃色至淺黃色。紫外光下摻雜比為 4:1 顏色明顯偏藍。從螢光光譜觀察到隨著 Ni^{2+} 濃度越高，放光波長藍移，推測 Ni^{2+} 濃度越高量子點尺寸隨之越小，而 Ni^{2+} 離子摻雜的量子點晶格收縮推測是因為用較小的 Ni^{2+} (0.69 Å) 部分替代較大的 Pb^{2+} 離子 (1.19 Å) 而導致。但當摻雜比為 1:4 和 0:1 時在螢光光譜中無法觀察到明顯波峰，推測 Ni^{2+} 只能在一定比例內替代 Pb^{2+} ，無法完全替代其位置。觀察到摻雜 Ni^{2+} 和未摻雜 Ni^{2+} 的量子點放光半高寬並無明顯的變大，推論摻雜 Ni^{2+} 不大幅影響放光純度，因此透過 Ni^{2+} 摻雜能有效降低 Pb^{2+} 的毒性，且依然保有良好的光學性質。而摻雜比為 4:1 時，其放光半高寬最窄(22 nm)，放光最純淨。從 PLQY 的欄位中顯示摻雜後的量子點 PLQY 的數值均有上升，推測因摻入的離子結合能較高，電子與電洞的結合機率提升，造成 PLQY 提升。而當摻雜比為 2:3 時，PLQY 數值最高，其螢光轉換效率最高，最具效益。

摻雜 Zn^{2+} 與 Ni^{2+} 鈣鈦礦量子點之總結

- 摻 Ni^{2+} 與 Zn^{2+} 優勢：
 - (1) Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 與 Pb^{2+} 同價，很容易取代 Pb^{2+} ，不受電荷不同影響。
 - (2) Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的大小與 Pb^{2+} 的大小相差微小，容易取代 Pb^{2+} 。
- Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 可以部分替代 Pb^{2+} 。
- 摻雜一定比例 (4:1) 的 Zn^{2+} 不僅降低 Pb^{2+} 所造成的毒性，更提高放光純淨度。
- 部分摻雜 Ni^{2+} 與 Zn^{2+} 提升 PLQY 數值

七、 比較有無摻雜二價金屬離子 XRD 晶格繞射圖

透過 X 射線照射到樣品時，產生的散射波互相干涉，而產生繞射現象，因此分析繞射結果可以了解其晶型結構。XRD 晶格繞射圖結果如[圖 3-8]。

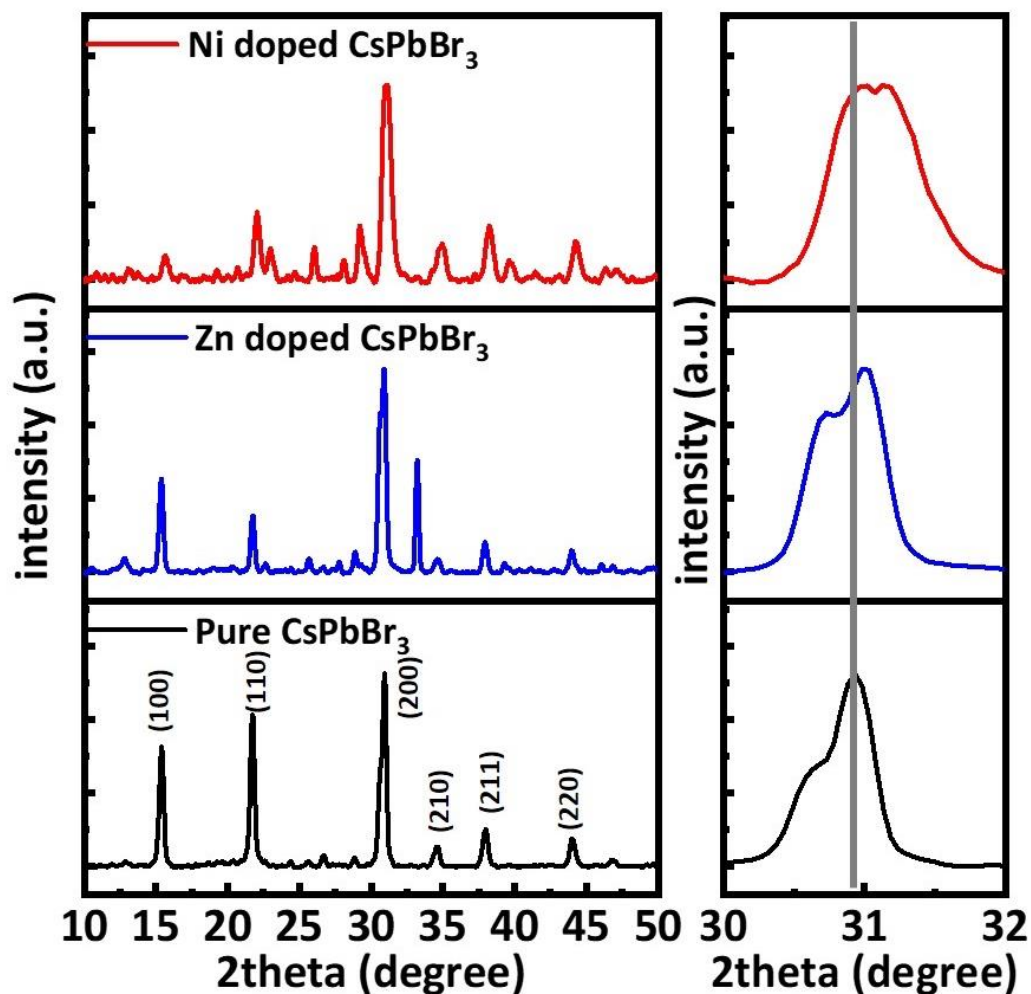


圖 3-8 有無摻雜二價金屬離子 XRD 晶格繞射圖

討論:

從[圖 3-8]可以看到有摻雜 Ni²⁺、Zn²⁺之量子點繞射峰位置與個數與無摻雜之對比大致相同表示摻雜並無大幅破壞其原始結構，依然保有鈣鈦礦結構。每個繞射峰代表晶體的各個晶面，而由放大圖可發現其中有摻雜 Ni²⁺、Zn²⁺量子點之繞射峰向角度大的方向偏移，根據繞射公式晶距與角度成反比，推測因 Ni²⁺、Zn²⁺較 Pb²⁺半徑所造成量子點晶距變小，其繞射峰往角度大之方向偏移。由此推測 Ni²⁺、Zn²⁺成功摻雜進鈣鈦礦量子點晶格中。

八、 比較有無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點 TEM 電子顯微鏡下之分析

透過高速密集的電子束投射到樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，產生立體角散射。樣品的密度、厚度影響其散射角的大小，因此形成明暗不同的黑白影像圖。

(一) TEM 電子顯微鏡下影像、計算晶距大小

由 TEM 電子顯微鏡觀察無摻雜之鈣鈦礦量子點 [圖 3-9]、摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點 [圖 3-10]、摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點，如 [圖 3-11]，並計算量子點晶距大小。

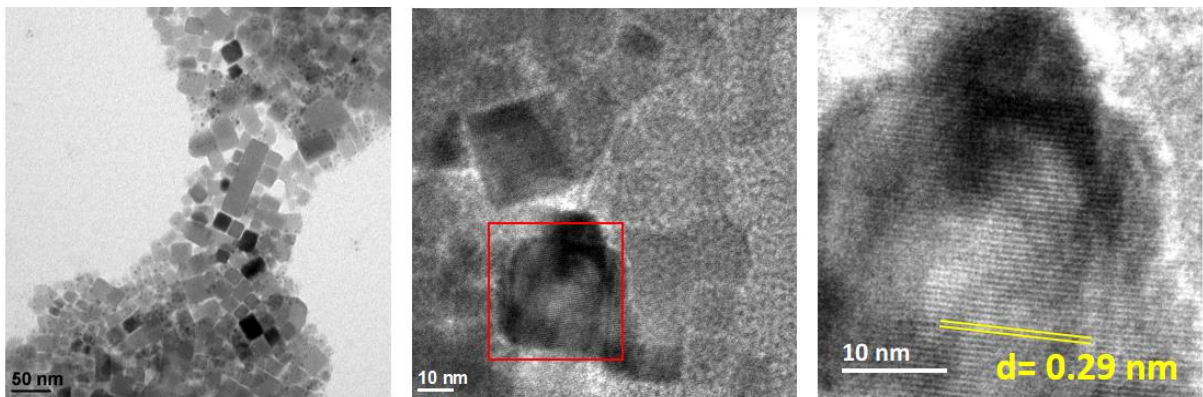


圖 3-9 無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點 TEM 影像圖

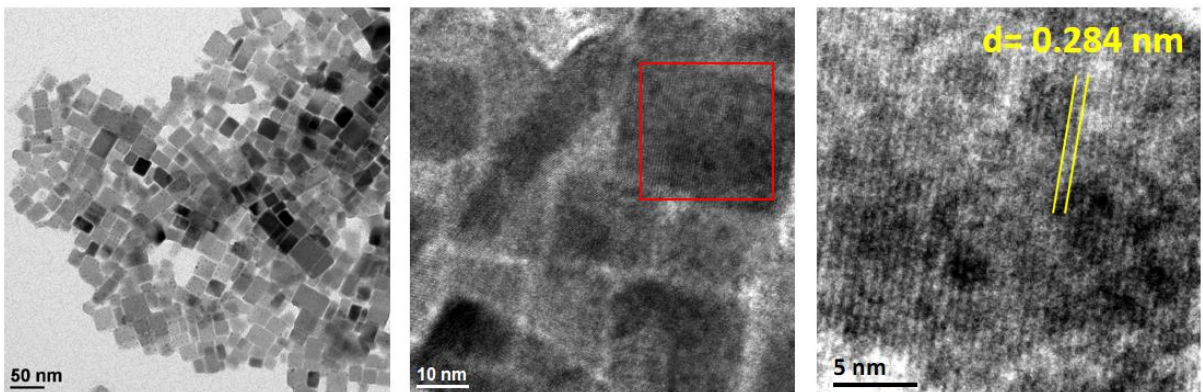


圖 3-10 摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點 TEM 影像圖

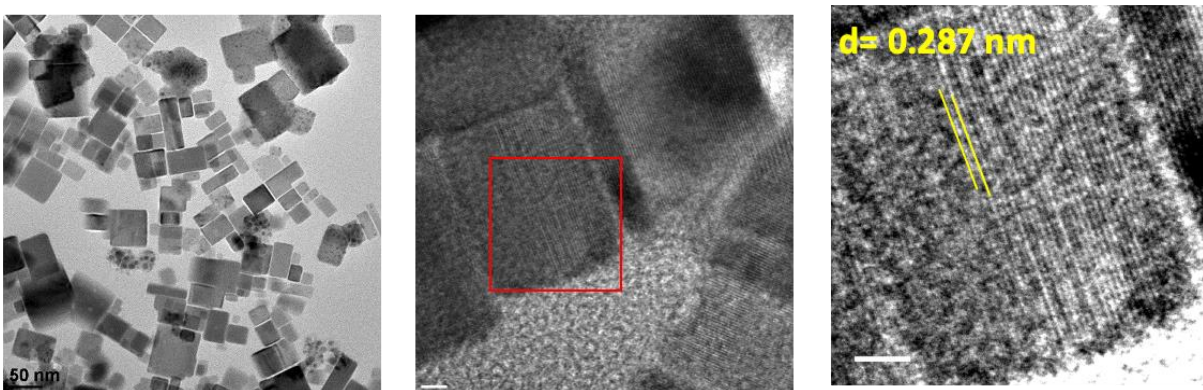


圖 3-11 摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點 TEM 影像圖

討論:

在 TEM 電子顯微鏡下，分別針對單一晶格（紅色匡線）進行晶距分析，由軟體 digital Micrograph 轉換出高解析度高倍率下的圖，並以黃色線條代表其晶面方向，從中可以發現當鈣鈦礦量子點摻雜 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 時，晶面距離(d)會較沒有摻雜的量子點來的小(0.284 nm、0.287 nm 皆小於 0.29 nm)，推測因 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 半徑較小，產生之鈣鈦礦量子點結構中晶距也隨之減小。由此推測 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 成功摻雜進鈣鈦礦量子點晶格中，導致晶面距離(d)產生不同。

(二) 繪製其尺寸分佈、計算鈣鈦礦量子點尺寸平均值

由 TEM 電子顯微鏡繪製無摻雜之鈣鈦礦量子點尺寸分佈[圖 3-12]、摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點尺寸分佈[圖 3-13]、摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點尺寸分佈，如[圖 3-14]，並計算量子點尺寸平均值。

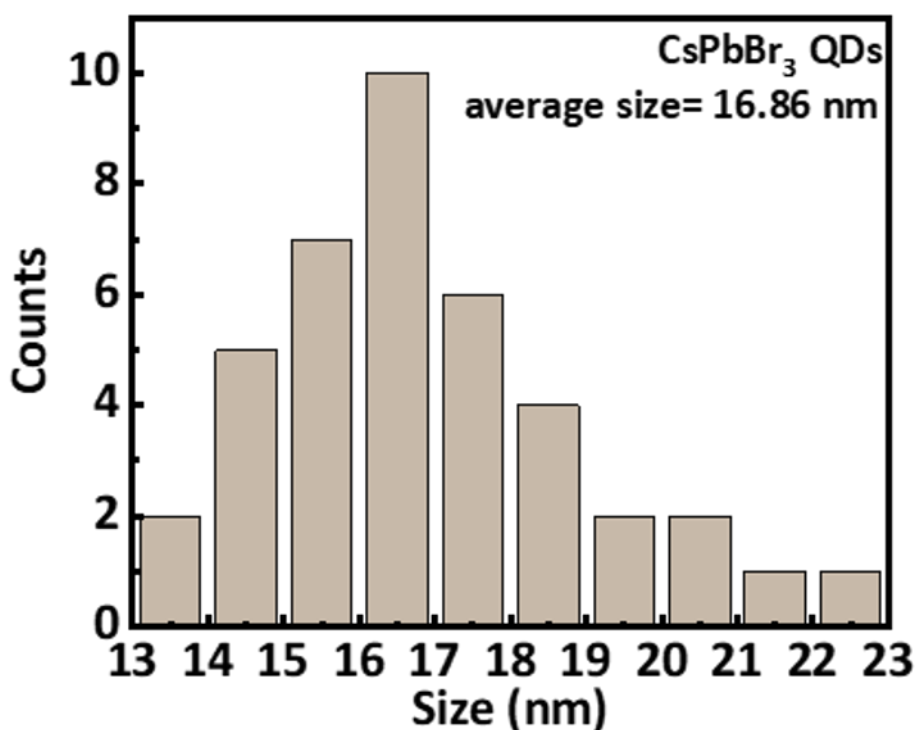


圖 3-12 無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點尺寸分佈圖

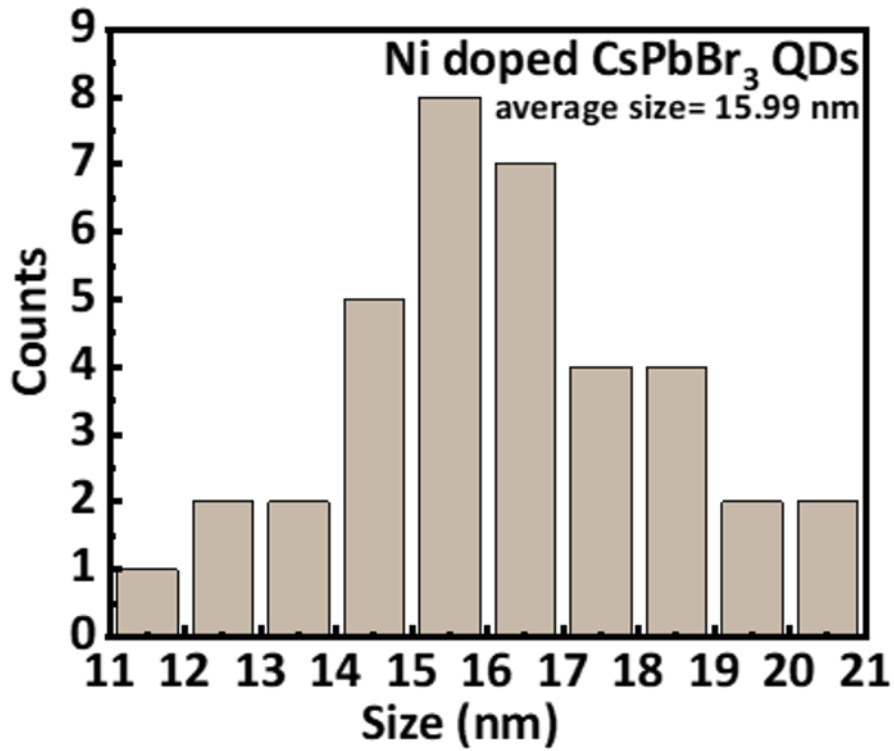


圖 3-13 摻 Ni²⁺之鈣鈦礦量子點尺寸分佈圖

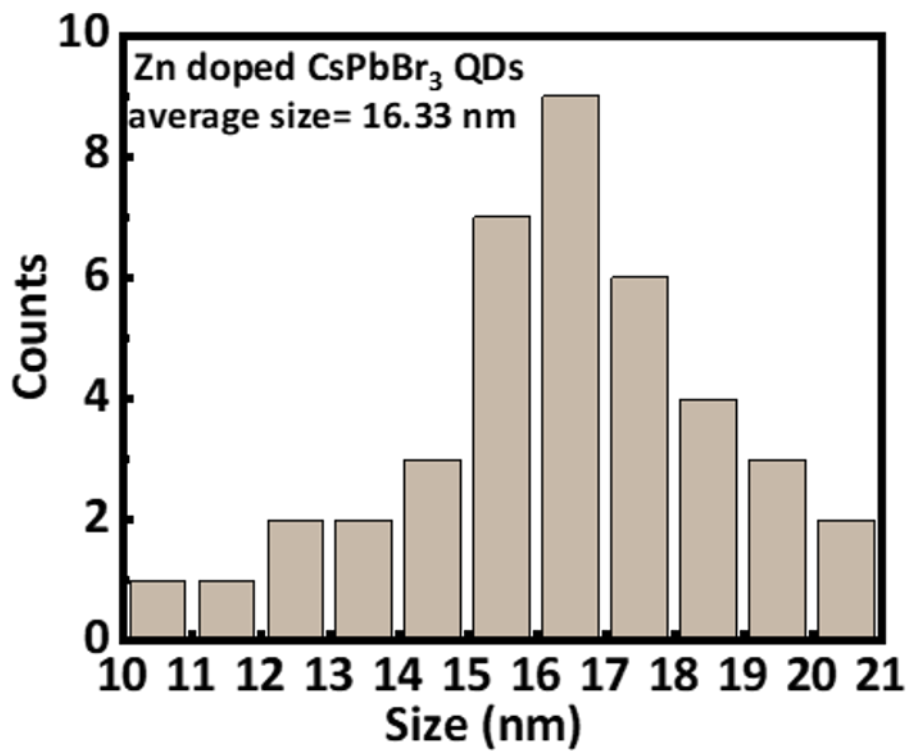


圖 3-14 摻 Zn²⁺之鈣鈦礦量子點尺寸分佈圖

討論:

從低倍率的 TEM 影像中隨機挑選 40 個量子點晶格，藉助軟體 digital Micrograph 分別計算有無摻雜二價陽離子之鈣鈦礦量子點尺寸大小，經過統計製作出尺寸分佈圖，縱軸為數量，橫軸以 1 nm 為間隔，結果發現呈現常態分佈現象，表示鈣鈦礦量子點大小均勻，尺寸大多相似。另外分別計算出尺寸平均值後，發現摻雜 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 之量子點平均尺寸(15.99 nm、16.33 nm)較無摻雜的平均尺寸(16.86 nm)小，與實驗五、六中推測相符，摻雜後之量子點尺寸較小。

(三) TEM 電子顯微鏡 X 射線譜結果分析

X 射線能量散布分析功能附加 TEM 電子顯微鏡中，因此我們一併進行分析。透過 X-Ray 電子束對樣品撞擊相互作用產生其樣品元素的 X 射線譜，以測定樣品中不同元素。而因不同元素發出的 X 射線譜位置不同，所以可以分辨出樣品出的不同成分。而我們可以透過分析有無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點的 X 射線譜，來分析其中的元素組成。無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點 X 射線譜[圖 3-15]、摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜[圖 3-16]、摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜[圖 3-17]。

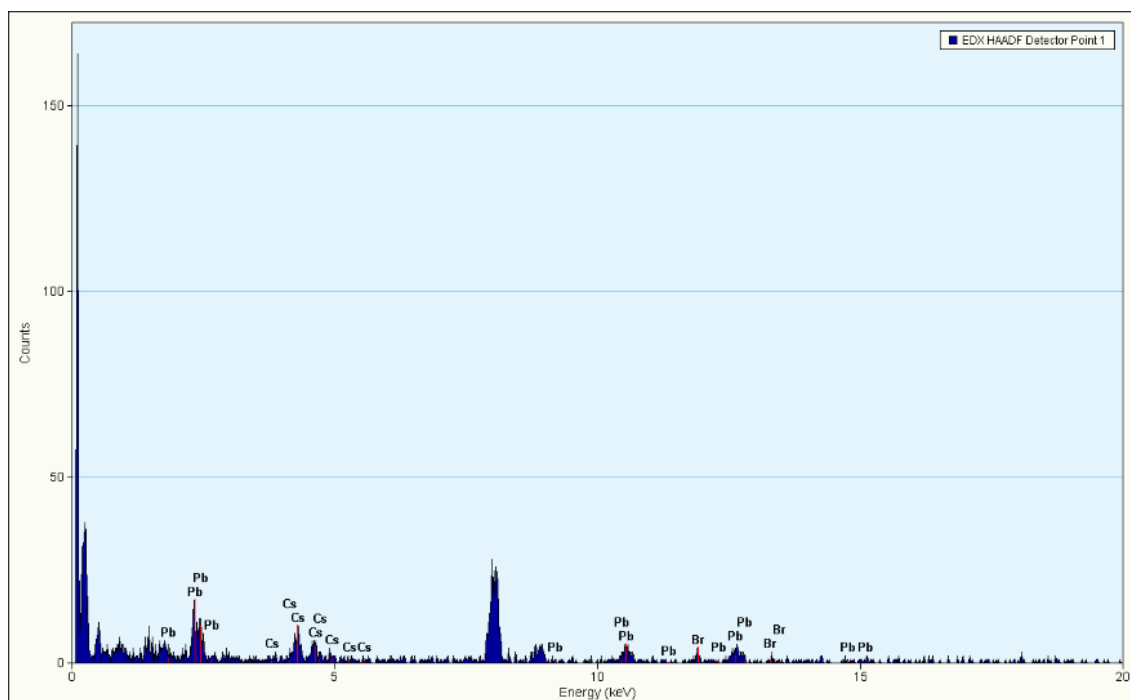


圖 3-15 無摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點 X 射線譜

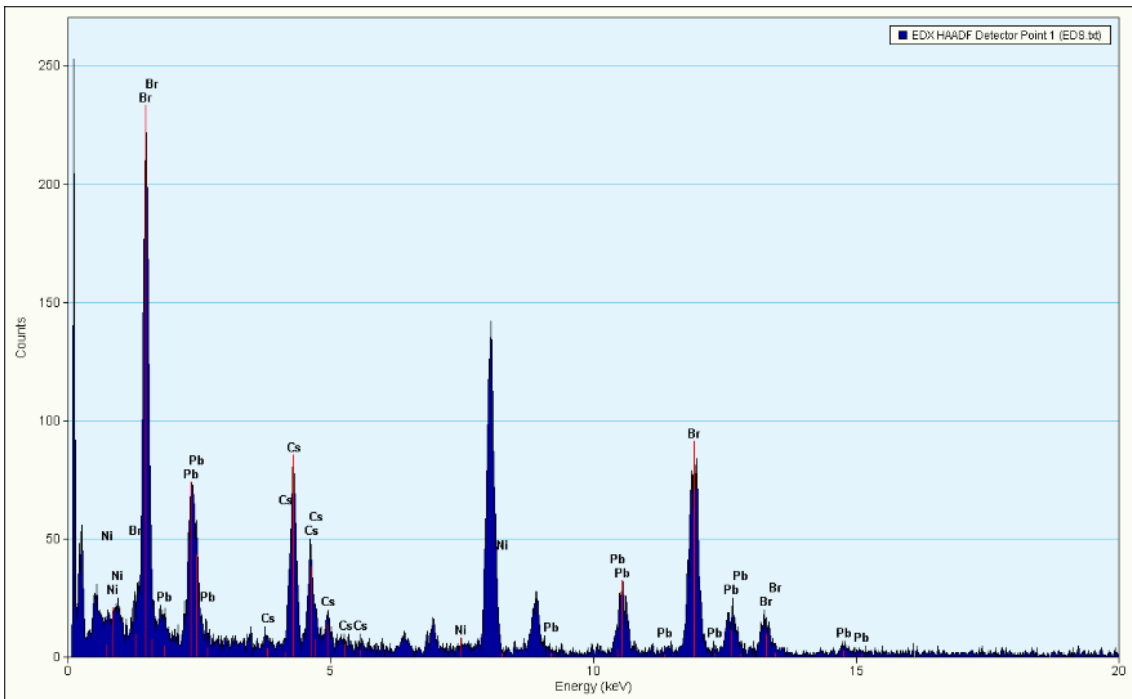


圖 3-16 摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜

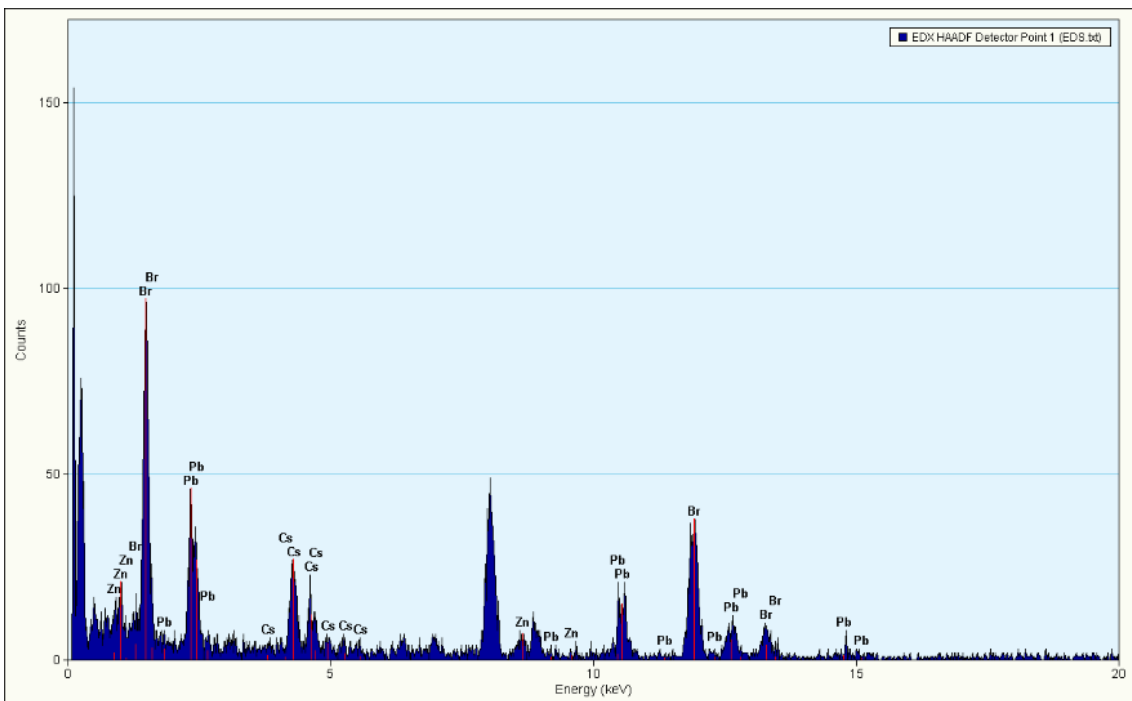


圖 3-17 摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜

討論：

由 X 射線譜圖中可以看到在有摻雜二價金屬離子之鈣鈦礦量子點 X 射線譜中多了數個峰的位置，如摻 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜[圖 3-16]相較於無摻雜二價金屬離子 X 射線譜[圖 3-15]多了數個 Ni 元素的峰，分布在 Cs、Pb、Br 鈣鈦礦量子點基本元素的峰之間，可知

成功摻入 Ni^{2+} 進入量子點結構中。也可看到在摻 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點 X 射線譜[圖 3-17]中相較於無摻雜二價金屬離子 X 射線譜 [圖 3-15]也多了數個 Zn 元素的峰，也散布在 Cs、Pb、Br 鈣鈦礦量子點基本元素的峰之間，也可知成功摻入 Zn^{2+} 進入量子點結構中。由上述分析得出 Ni^{2+} 與 Zn^{2+} 成功摻入鈣鈦礦量子點結構中部分取代 Pb^{2+} ，且此鈣鈦礦結構中並無其他元素摻入。

九、比較有無摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點穩定性

我們每隔 7 天利用積分球測量其螢光轉換率(PLQY)的變化，並持續一個月的量測。PLQY 的定義為量子點發出之螢光光子數 n 與其吸收的光子數 n_1 之比，而高 PLQY 則為鈣鈦礦量子點特殊的光學特性。在鈣鈦礦量子點漸漸團聚損壞的過程中，其光學特性會減弱，PLQY 也會隨之下降，因此我們可以透過觀察每間隔特定時間的 PLQY 的下降趨勢呈現其鈣鈦礦量子點的穩定性。隨時間推移下的 PLQY 剩餘率，如[表 3-1]、[圖 3-18]。

表 3-1 PLQY 與 PLQY 剩餘率

Time (days)	CsPbBr ₃		4:1 Zn ²⁺ doped CsPbBr ₃		4:1 Ni ²⁺ doped CsPbBr ₃	
	PLQY(%)	PLQY 剩餘率 (%)	PLQY(%)	PLQY 剩餘率 (%)	PLQY(%)	PLQY 剩餘率 (%)
0	11.364	100	26.534	100	48.364	100
7	6.969	61.325	24.298	91.573	44.569	92.153
14	3.723	32.761	24.405	91.976	39.323	81.306
21	2.105	18.523	24.662	92.944	35.464	73.327
28	1.353	11.906	22.677	85.463	32.088	66.346

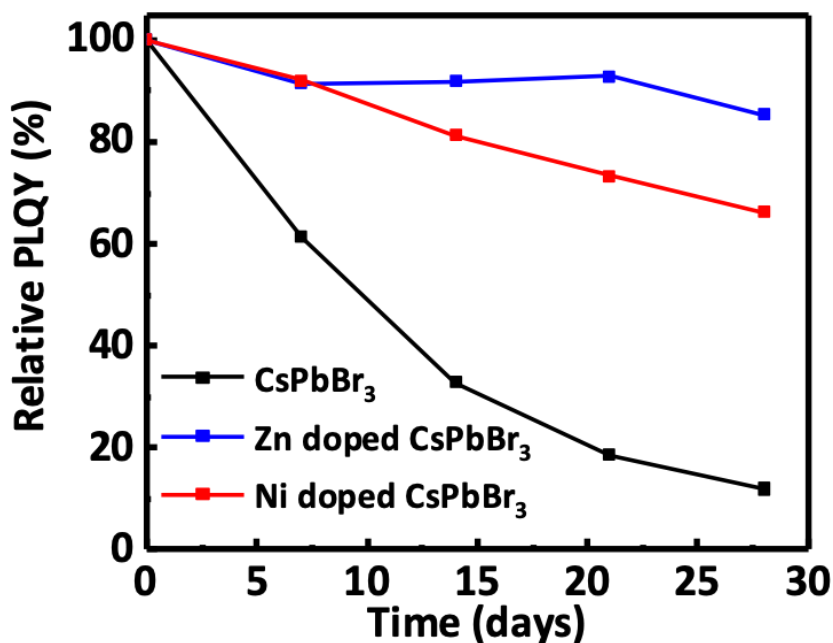


圖 3-18 PLQY 下降趨勢圖

討論:

從[圖 3-18]可以發現有摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點 PLQY 下降趨勢較緩，表示其穩定性較高，其中摻雜 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點（藍色趨勢線）變化量最少，剩餘率最高，穩定性最高。我們從每週的原始數據中可以發現雖然摻雜 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點的 PLQY 剩餘率較低，但第 28 天時 PLQY 原始數值卻大於摻雜 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點(22.677 % < 32.088 %)，如[表 3-1]。由上述可知我們可以透過摻雜二價金屬陽離子之鈣鈦礦量子點來大幅提高其穩定性，而摻雜 Ni^{2+} 之鈣鈦礦量子點與摻雜 Zn^{2+} 之鈣鈦礦量子點各自有其優勢存在。而我們推測摻雜後的鈣鈦礦量子點穩定性的提升是因 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 半徑(r_B)較小，使容忍因子 t 值更大，且趨近於 1，而當 t 值趨近 1 時，使得鈣鈦礦結構更穩定存在（ $CsPbBr_3$ 之容忍因子為 0.863），如[式一]。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

式一容忍因子計算公式

（容忍因子 t ，A 位離子半徑 r_A ，B 位離子半徑 r_B ，X 位離子半徑 r_X ）

十、應用噴墨列印技術，展示其自訂化點陣圖

目前在光電元件的沉積方式中多採用真空蒸鍍技術。而真空蒸鍍需要在真空環境下沉積，對設備要求非常高，也限制了元件的尺寸，無法精準控制沉積位置更造成材料損失，這將會大幅提高製造成本，如[表 3-2]。而噴墨列印的工作原理是將圖形訊息轉換成電訊號傳輸到噴墨設備，使墨滴從半徑幾十微米的噴嘴噴出，落在指定的基板位置，不僅節省材料成本，也因不須真空裝置有助於往後向大面積生產的目標邁進，且鈣鈦礦量子點常溫常壓下能製作成液態墨水符合其材料限制，因此噴墨列印被認為是對於元件的製造具有相當大的前瞻性。我們將有無摻雜之鈣鈦礦量子點噴墨於硬性玻璃基板，呈現自訂化點陣圖（條碼狀），並嘗試呈現於柔性基板(PET)。如[圖 3-19]、[圖 3-20]、[圖 3-21]。

表 3-2 真空蒸鍍法與噴墨列印比較

	真空蒸鍍法	噴墨列印
原理	將樣品蒸發，使其附著於基板上形成薄膜	將樣品製備成液態墨水形式，透過噴墨列印機打印在基板上
真空裝置	需	不需
材料損失	大	小
大面積生產	否	可
材料限制	無	常溫常壓下液態



圖 3-19 無摻雜之 CsPbBr₃

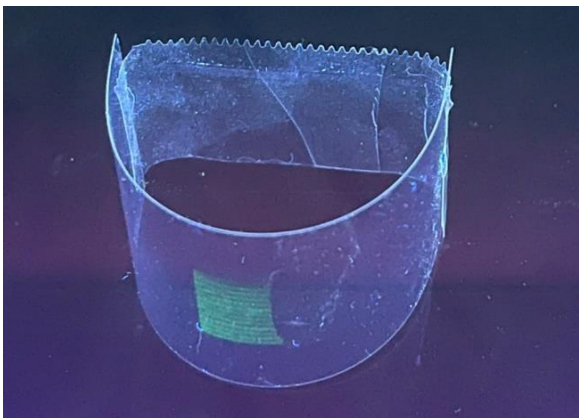


圖 3-20 柔性基板立體呈現圖

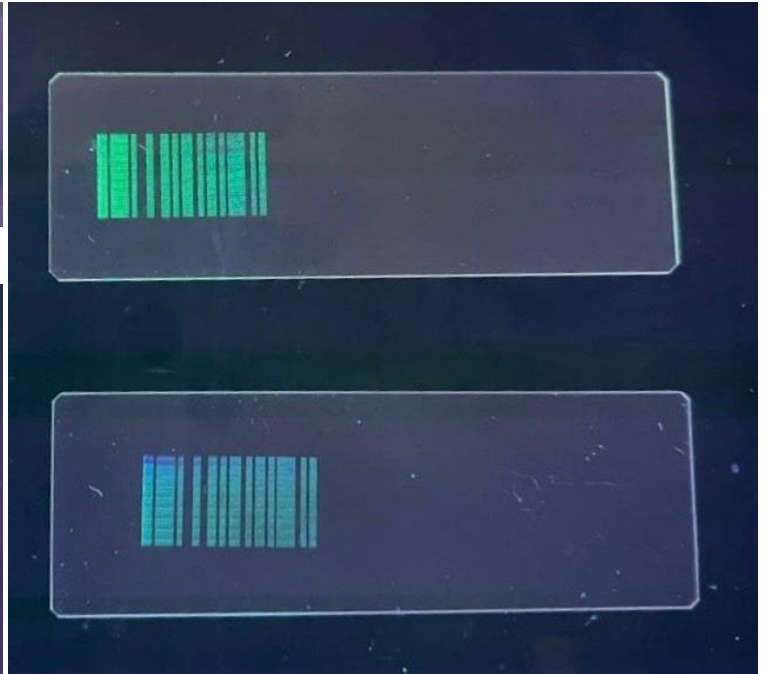


圖 3-21 摻 Zn²⁺ 之 CsPbBr₃(上)
摻 Ni²⁺ 之 CsPbBr₃(下)

討論:

我們利用噴墨列印的技術將有無摻雜之鈣鈦礦量子點膠體溶液呈現於硬性玻璃基板，顯示效果佳且條碼圖案清晰度高，如[圖 3-19]、[圖 3-20]。從[圖 3-20]中可以明顯看出摻 Ni²⁺之 CsPbBr₃ 的顏色較摻 Zn²⁺ 之 CsPbBr₃ 偏藍，具體呈現前述數據上的差異，如實驗五、六中摻 Ni²⁺之 CsPbBr₃ 放光波長較摻 Zn²⁺之短（519.0 nm < 521.8 nm）。

我們也嘗試將其呈現於柔性基板(PET)，此基板可彎曲且輕薄，以利後續應用，如[圖 3-21]。因噴墨完成的基板常可加入高分子材料製作成防偽標籤或顯示器面板，我們的自訂化圖案選用條碼狀圖形。使用摻雜後 CsPbBr₃ 進行噴墨除了有利於穩定性的提升及降低毒性，噴墨列印後的效果也與無摻雜之 CsPbBr₃ 並駕齊驅，如[圖 3-19]、[圖 3-20]，因此摻雜 Zn²⁺、Ni²⁺後 CsPbBr₃ 在各方面具有顯著優勢，對未來實際應用製作成光電產品更進一步。

肆、結論與應用

- 一、CsPbBr₃ 濃度越高放光波長紅移，濃度越低則放光波長藍移，因此可以透過改變 CsPbBr₃ 的濃度，調控其放光顏色，推測是因為改變了碰撞機會，造成量子點的尺寸改變。
- 二、合成溫度越高放光波長紅移，溫度越低則放光波長藍移，因此可以透過改變合成溫度，調控其放光顏色，推測是因為改變動能，改變碰撞機會，造成量子點的尺寸改變。
- 三、OLA 配體量越少放光波長紅移，OLA 配體量越多則放光波長藍移，因此可以透過改變 OLA 配體量，調控其放光顏色，推測是因為 OLA 配體限制晶體成長，造成量子點的尺寸改變。
- 四、CsBr 比例越高放光波長紅移，CsBr 比例越低則放光波長藍移，因此可以透過改變 CsBr:PbBr₂ 莫耳數比，調控其放光顏色，可推測是因為透過改變中心原子數量，造成量子點的尺寸改變。
- 五、摻雜 Zn²⁺，降低毒性，PLQY 提升，濃度越高放光波長藍移，推測因 Zn²⁺半徑較 Pb²⁺小，造成量子點的尺寸改變。摻雜比 4:1 其放光半高寬較無摻雜窄有助於提高放光純淨度。
- 六、摻雜 Ni²⁺，降低毒性，PLQY 提升，濃度越高放光波長藍移，推測因 Ni²⁺半徑較 Pb²⁺小，造成量子點的尺寸改變。
- 七、XRD 晶格繞射圖中繞射峰位移，確認仍保有鈣鈦礦結構且推測晶距變小。
- 八、比較 Zn²⁺、Ni²⁺之鈣鈦礦量子點 TEM 電子顯微鏡下之分析。
 - (一) TEM 影像圖中晶距改變，推論因 Ni²⁺、Zn²⁺半徑較 Pb²⁺小，Zn²⁺、Ni²⁺成功摻入。
 - (二) 摻雜 Zn²⁺、Ni²⁺量子點尺寸平均值小，符合 Ni²⁺、Zn²⁺半徑較 Pb²⁺小而產生尺寸較小量子點之前述推測。尺寸常態分佈，量子點大小均勻。
 - (三) X 射線譜元素分析，確認 Zn²⁺、Ni²⁺成功摻入晶格，無其他元素混入結構中。
- 九、摻雜 Zn²⁺、Ni²⁺，可以提高鈣鈦礦量子點一個月內的穩定性，推測因容忍因子趨近 1。
- 十、噴墨列印的技術可呈現於硬、柔性基板兩種基板。噴墨摻雜後的 CsPbBr₃ 顯示效果及清晰度佳。

本實驗證實可利用量子侷限效應的特性，透過調整合成時的參數改變綠色量子點尺寸，進而改變量子點的放光波長，改善原先利用不穩定它色量子點摻入的劣勢。而摻雜 Zn²⁺、Ni²⁺之量子點除了 Pb²⁺毒性降低外，亦可提升其 PLQY 值及一個月內的穩定性，並維持鈣鈦礦的特殊結構，且可於硬性基板上清晰顯示其條碼圖案，具備諸多優勢。

本實驗發現利用量子侷限效應改變放光波長的幅度依然有限，因此我們希望未來也能透過摻雜改善它色的現有缺陷，並朝向無鉛鈣鈦礦量子點的研究邁進，後續我們也將嘗試加入

高分子材料將其製成薄膜，提高水穩定性和氧穩定性，並期望運用在顯示器或防偽標籤的製作。

伍、參考文獻

1. I. Levchuk, P. Herre, M. Brandl, A. Osvet, R. Hock, W. Peukert, P. Schweizer, E. I. Levchuk, P. Herre, M. Brandl, A. Osvet, R. Hock, W. Peukert, P. Schweizer, E. Spiecker, M. Batentschuk and C. J. Brabec, *Chem. Commun.*, 2016, Ligand-assisted Thickness Tailoring of Highly Luminescent Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}$ and I) Perovskite Nanoplatelets, *Royal Society of Chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 244 – 247.
2. L. Peng, A. Tang, C. Yang and F. Teng, *J. Alloys Compd.*, 2016, Size-controlled Synthesis of Highly Luminescent Organometal Halide Perovskite Quantum Dots, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 687, pp. 506 – 513.
3. H. Huang, A. S. Susha, S. V. Kershaw, T. F. Hung and A. L. Rogach, 2015, Control of Emission Color of High Quantum Yield $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ Perovskite Quantum Dots by Precipitation Temperature, *Advanced Science*, vol. 2, no. 9, pp. 1500194.
4. Tsung-Sheng Kao, Fang-Chung Chen, Tien-Chang Lu, 2019, Controlling Lasing Action of Organometal Halide Perovskites, *Instruments Today*, 211, 106.6, pp.60-67.
5. Sachin Thawarkar, Prem Jyoti Singh Rana, Ramanuj Narayan, and Surya Prakash Singh., 2019, Ni-Doped CsPbBr_3 Perovskite: Synthesis of Highly Stable Nanocubes, *Langmuir*, 35, pp.17150–17155
6. Hayeong Kim, Sa-Rang Bae, Tae Hyung Lee, Hyoseong Lee, Heemin Kang, Sungnam Park, Ho Won Jang, and Soo Young Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, Enhanced Optical Properties and Stability of CsPbBr_3 Nanocrystals Through Nickel Doping, *Advanced Functional Materials*, 31, pp.2102770.
7. Ward van der Stam, Jaco J. Geuchies, Thomas Altantzis, Karel H. W. van den Bos, Johannes D. Meeldijk, Sandra Van Aert, Sara Bals, Daniel Vanmaekelbergh, and Celso de Mello Donega, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$ Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange, *Journal of the American Chemical Society*, 139, pp.4087–4097.
8. Yong-Tang Zeng, Zhan-Rong Li, Sheng-Po Chang, Arjun Ansay, Zi-Hao Wang, Chun-Yuan Huang., 2022, Bright CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals with Improved Stability by In-Situ Zn-Doping, *Nanomaterials*, 12, pp.759.
9. H. C. Wang, Z. Bao, H. Y. Tsai, A. C. Tang and R. S. Liu, 2018, Perovskite Quantum Dots and Their Application in Light-Emitting Diodes, *Small*, vol. 14, no. 1, pp. 1702433.
10. Arnold Oyem, John Castagna, Daniel Locci-Lopez, Rui Zhang, 2018, The Multi-Scale Fourier Transform, *ResearchGate SEG International Exposition and 88th Annual Meeting*, pp. 4177.
11. Y. R. Shin and H. M. Chen, 200, Ink-Jet Printing Technology in Color Filter Fabrication, Master thesis, Department of electrical engineering, University of Chiao Tung, Taiwan.
12. X. Liu, W. Zhao, H. Cui, Y. Xie, Y. Wang, T. Xu and F. Huang, Organic-inorganic halide perovskite based solar cells - revolutionary progress in photovoltaics, 2015, *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol.2, no. 4, pp. 315.
13. Christopher J. Bartel, Christopher Sutton, Bryan R. Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B. Musgrave, Luca M. Ghiringhelli, Matthias Scheffle, 2019, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Science Advances* Volume 5, Issue 2.

【評語】 030008

本作品是調控反應變數探討 CsPbBr₃ 量子點的放光效果，並摻雜鋅、鎳離子替代鉛離子提高穩定性及降低重金屬毒性。使用鈣鈦礦作為發光材料是近年來的熱門課題，作者針對量子點合成作系統性的研究，數據完整詳盡，然而放光波長及顏色純度並未見顯著的差異。摻雜鋅、鎳離子的產品穩定性增高，環境汙染降低，是可以繼續努力的方向。